

ISSN 0452-2982
UDC 621.438
662.613.5

航空宇宙技術研究所資料

TECHNICAL MEMORANDUM OF NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

TM-727

燃焼排気中の炭化水素およびアルデヒド類の
成分分析への GC および GC-MS の適用

山田秀志・林 茂・斉藤 隆・堀内正司

1998 年 7 月

航空宇宙技術研究所

NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

目 次

1．まえがき	2
2．分析対象および測定日時	2
3．排気採取法	3
4．分析方法	3
4.1 メタン	3
4.2 C ₂ ~ C ₅ 炭化水素	4
4.3 C ₄ ~ C ₁₀ 炭化水素	5
4.4 C ₄ ~ C ₁₄ 炭化水素	5
4.5 アルデヒド類	6
5．分析結果	6
5.1 メタン	6
5.2 C ₂ ~ C ₅ 炭化水素	8
5.3 C ₄ ~ C ₁₀	28
5.4 炭化水素分析のまとめ	52
5.5 アルデヒド類	52
6．まとめ	78

研究計画・報告：航空宇宙技術研究所

熱流体力学部

反応流体研究室

分 析：東レ アナリシスセンター

井垣浩脩，神鳥恒夫，嘉藤一夫，

平山芳彦，宮嶋 修

燃焼排気中の炭化水素およびアルデヒド類の成分 分析への GC および GC・MS の適用

山 田 秀 志^{*1}, 林 茂^{*1}
斉 藤 隆^{*2}, 堀 内 正 司^{*2}

Application of Gas Chromatography(GC) and GC-Mass Spectroscopy for the Analysis of Hydrocarbons and Aldehydes in Aeroengine Combustion Gases

Hideshi YAMADA, Shigeru HAYASHI, Takashi SAITOH, Syouji HORIUCHI

ABSTRACT

Growth of aviation has become a global environmental concern because constituents of engine emissions are known to affect atmospheric chemistry and climate. In the assessments of the impact of engine emissions on the atmospheric environments, data bases for the emissions not only of major species but also of trace species such as NO_x, NO_y, HCs are indispensable. The present ICAO emissions regulation controls the total emissions of hydrocarbons during the take-off and landing cycle. But, different hydrocarbon species in engine exhaust have different magnitudes of effects on atmospheric environments. Therefore, species-resolved measurements of hydrocarbons in aircraft engine exhaust are required.

In the present investigation, hydrocarbons and aldehydes in burned gases from a model can-combustor burning Jet-A spray from a pressure atomizer were measured by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry to assess their applicability to the determination of hydrocarbons and aldehydes in aircraft exhausts. The effects of the methods of sampling, treatment, and analysis on the measurements are discussed.

Keywords: Species-resolved analysis, Gas Chromatography, Gas Chromatography-Mass Spectrometry, Hydrocarbons, Aldehydes

概 要

航空輸送の増大は、エンジン排気中の成分が大気中の反応や気象に影響があることがわかってから地球環境問題と認識されるようになった。エンジン排気の大気環境への影響評価においては量の多い成分だけでなく NO_x, NO_y, HCs などの微量成分の排出についてのデータベースが必要である。現在の ICAO の排出規制は離着陸サイクルでの全炭化水素量を制限しているが、大気環境への影響の大きさは炭化水素の種類によって異なるのでエン

* 受付け 平成 9 年 6 月 27 日受付 (received 27 June 1997)

* 1 熱流体力学部

* 2 元熱流体力学部

ジン排気中の炭化水素を成分別に測定することが必要である。

この研究では、航空機エンジン排気中の炭化水素とアルデヒド類の決定に対するガスクロマトグラフィーとガスクロマトグラフィー - 質量分析法の適用性を評価した。そのために、JetA - 1 燃料噴霧を燃やすキャン形燃焼器からの排気中の各成分の測定を行い、試料採取法、分析法の問題点について検討した。

1 まえがき

航空エンジンからの排出物質については、これまで ICAO(国際民間航空機構)規制の対象物質、窒素酸化物、一酸化炭素、炭化水素およびスモークが測定されるのがほとんどであった。このうち、炭化水素は水素炎イオン検知法(FID)によって測定することになっていて、成分を分離することなく炭素原子数として全炭化水素、total hydrocarbon(THC)として評価されている。しかし、温暖化効果や人体への影響の程度は、種類によって大きく異なることが知られている。人体への影響、たとえば発癌性についても、そうである。大気への影響の評価はシミュレーションによらざるをえないが、その信頼性を高めるには、微量成分についても成分ごとの排出データが必要であることは明らかである。

実際のエンジンの排気の分析に先立ち、炭化水素の組成を明確に知るための分析法として、どのような方法があり、どのような問題点があるかを明確にするため、大気圧においてモデル燃焼器でジェット燃料を燃焼させ、その排気をガスクロマトグラフィー（GC）及びガスクロマトグラフィー - 質量分析法（GC - MS）とにより分析することにした。炭化水素については、 C_1 のメタンから C_{30} くらいまでの炭化水素の成分の分離をめざした。また、アルデヒド類についても成分を測定した。

なお、この研究で用いられた排気採取方法や分析方法は、FJR エンジン研究開発プロジェクトの最終段階での

成分濃度のデータが得られた。エンジン排気測定に使用され、その結果は NAL TM - 728 に報告する。

2 分析対象および測定日時

燃焼器 図Aに示すスワール保炎のキャン型燃焼器* (L-2-1B-1) において, 圧力噴霧燃料ノズル(デラバン社製 6GPH90 A)を用いて Jet A- 1 燃料噴霧を燃焼させた。スワールは有効外径 60 mm , 旋回角 45°, 45.2 盲リング付きの混流型である。燃焼条件は表 1 に示す。

* 詳細はNAL TM-350 参照。

表 1 燃烧条件

試料番号	入口空気 温度 T ₁ (K)	CO ₂ ^{**} (%)	空気流量 W _a (kg/s)	ライナ 平均流速 ^{***} U(m/s)
78022801	350	4.15	0.365	16
78022802	350	1.7	0.365	16
78022803	523	4.15	0.241	16
78022804	523	2.5	0.241	16
78022805	523	1.7	0.241	16

※※ 堀場製作所製MEXA-2000Sを使用

*** 非燃燒時

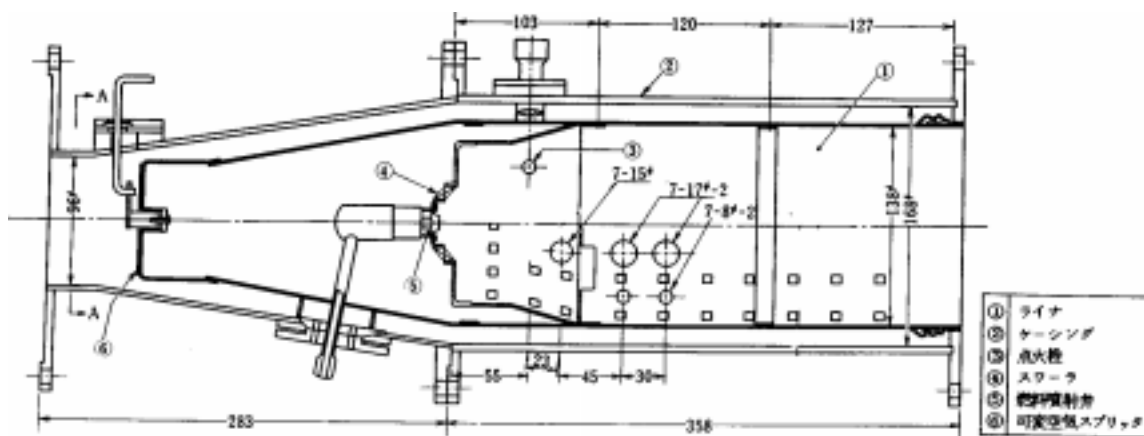


図 A 燃烧器の構造

排気採取及び測定の日と場所

採 取：1978 年 2 月 28 日 10:00 ~ 17:00

航空宇宙技術研究所

分析：1978 年 3 月 2 日 ~ 3 月 11 日

東レ（株）アナリシスセンター（石山）

3 排気採取法

図 B に示すように，炭化水素分析計（ベックマン社製 Model 402）のサンプリングチューブとサンプリングポンプを用いて排気を採取した。THC 分析計のサンプリングポンプ出口からのガスは，図 C のようにバンドヒーターを巻いて 65 V で加熱した四方ガラス管（内径 6 mm）に

導いた。各部の温度は図中に示すようであった。

試料 78022801 と 02 の測定に四方管 1 本，あとの 3 試料の測定に 1 本使用した。

MEXA-2000S を用い測定した排気中の THC 値は表 2 に示すとおりであった。

4 分析方法

4.1 メタン

試料採取

真空びん：真空にしたガラス毛細管をつけ真空びん（草野科学 1）のcockをあけて 6 分間放置し，大気圧に戻しつゝ排気を真空びん中に採気した。（2 本）

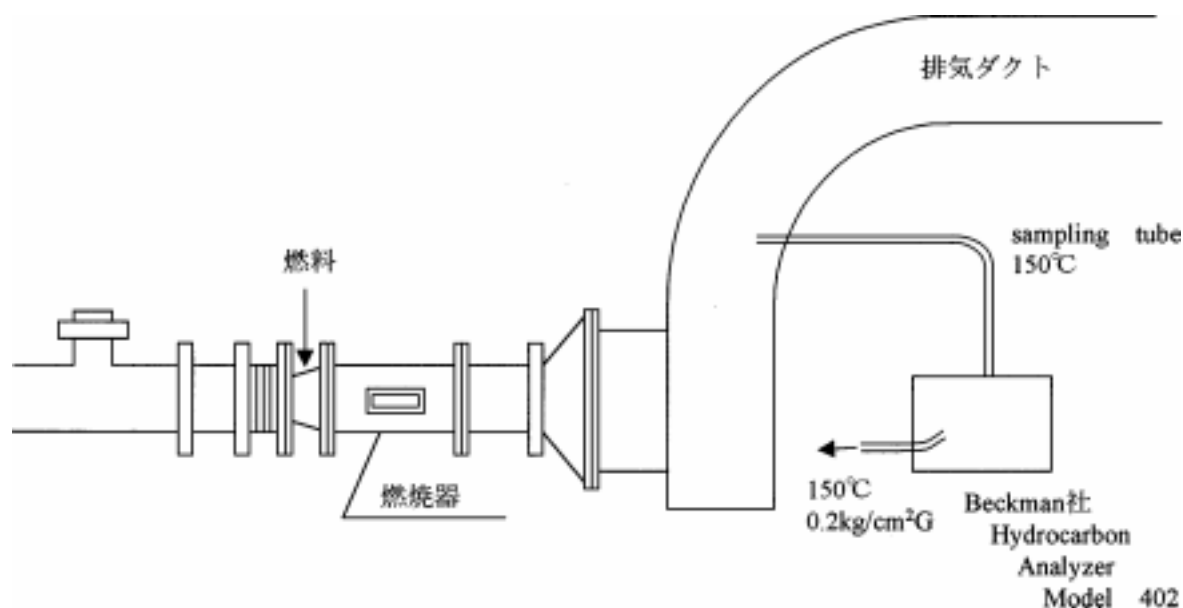


図 B 排気採取

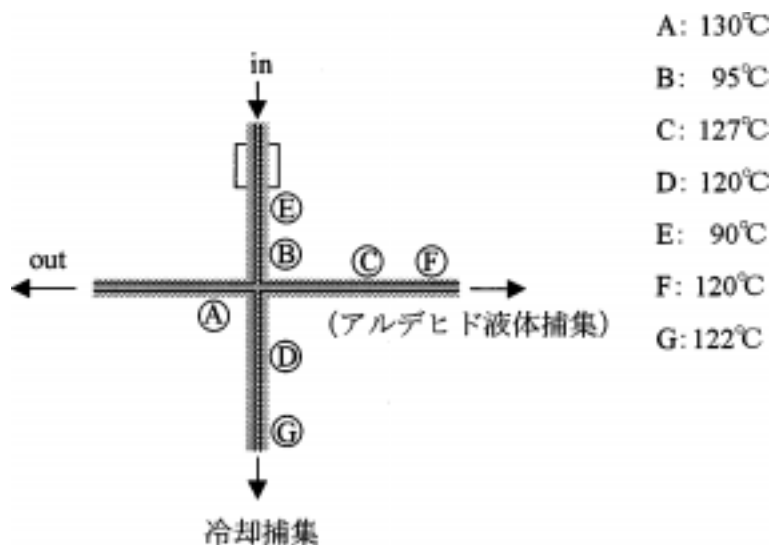


図 C 四方ガラス管の温度分布

表 2 THC濃度 (ppm, CH_{2.67} 換算)

試 料 番 号	
78022801	100 (メタン)
2	200 (メタン)
3	1.4
4	1.6
5	3.0

テドラーバッグ:日本クロマト工業の20 テドラーバッグをTHC計排出口に接続し,19.6 kPaで4 /minで押し込んだ。(2袋)

分析

真空びんまたはテドラーバックからガスタイトシリンジ (Pressure-Lok 社) (2)で2 採気し,下記条件のガスクロマトグラフに注入した。検量は,高千穂化学(株)のメタンガスを真空びん中で希釈して標準ガスを作り,その2 注入のピーク高さによる絶対検量線法で行なった。

ガスクロマトグラフ分析条件 (メタン)

装 置:島津 GC-4BPTF

カラム:Molecular Sieve 5A 30 ~ 60 mesh
2 m × 3 mm SUS カラム

カラム温度:80

キャリアーガス:N₂ (P = 191 kPa) 36 /min

注入口温度:130

検出器:水素炎イオン化検出器 200

H₂ P = 47 kPa

Air P = 78 kPa

Range 0.01 (V) × 10 (M)

4.2 C₂ ~ C₅ 炭化水素

試料

試料はメタン用に採取したものを用了。

試料濃縮

100 注射器でテドラーバッグから80 採気し,図Dに示すように液体窒素で冷却したGC試料管(S分析用,1,2,3 - TCEP コーティング充填剤)(島津製)を1 真空びんに接続して,コックを開けながら

注射器をGC試料管に差し込むと,自然に試料が吸い込まれる。ついで80 ,90 と計250 の排気をGC試料

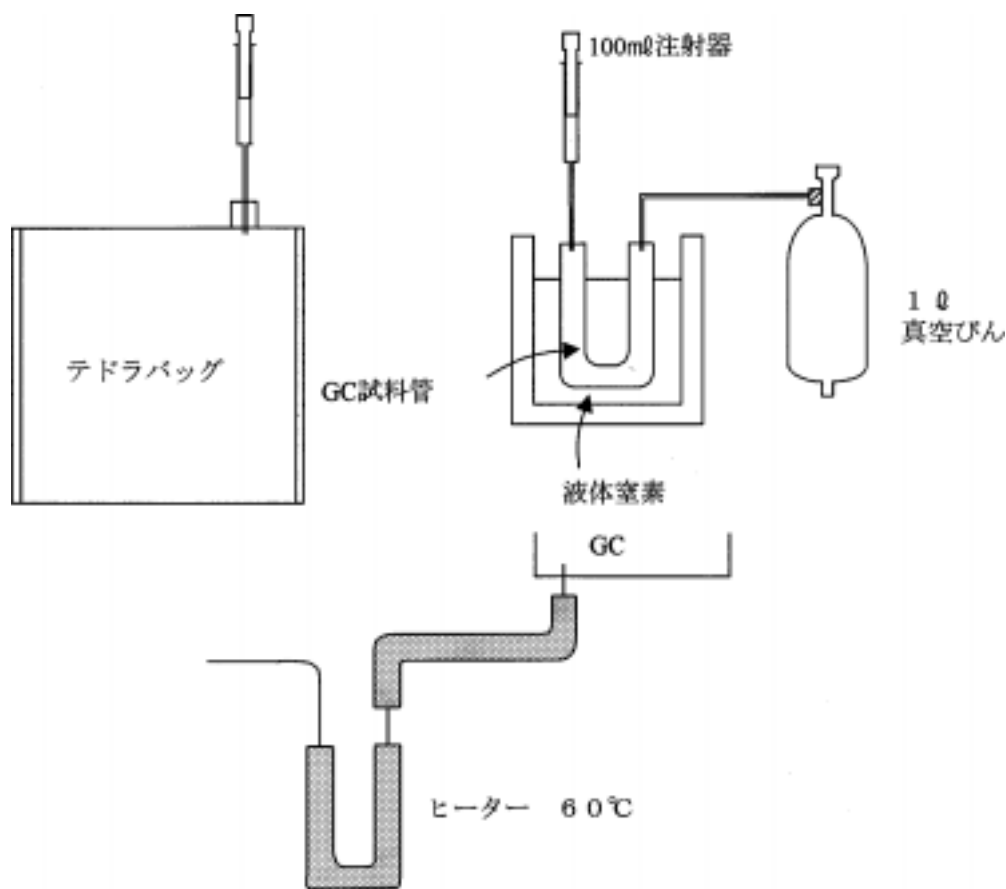


図 D 試料濃縮

管に入れる。真空びんとGC試料管の間にはガラス毛细管を接続してあるので、吸引速度は185 /minである。排気を入れ終わったらGC試料管をドライアイスで冷却し液化した酸素を気化させる。ついでGC試料管をガスクロマトグラフ流路に接続し、80 に加熱してキャリアガス(島津加熱導入装置FLS-1型)でGCカラムに送り込む。検量は標準ガスを真空びん中で作成し、注射器注入で行なった。

ガスクロマトグラフ分析条件 (C₂ ~ C₅ 炭化水素)

装置：島津 GC-4BMPF

カラム：スクアラン 5 % / 活性アルミナ 60 ~ 80 mesh ,

カラム：3 m × 3 mm ガラスカラム

カラム温度：60 (8min)

60° 120 5 /min 昇温

キャリアーガス：N₂ (P_i = 118 kPa at 120) 38 /min

注入口温度：140

検出器：水素炎イオン化検出器 140

H₂ P = 49 kPa

Air P = 78 kPa

Range 0.01 (V) × 10² (M)

ピーク面積測定：インテグレーター

(島津製クロマトパック 4B)

4.3 C₄ ~ C₁₀ 炭化水素

試料採取

日本オゾン(株)製臭気濃縮装置(100 型)のGC試料管を用いて冷却捕集した。GC試料管を図Eのようにセットし、ドライアイスで冷却しながら真空びんのコックを開いて6分間放置し、1 の排気をGC試料管に200 /minの流速で通した。試料採取後、試料管は分析するまでドライアイスで冷却し続けた。

GC試料管は、200 のシリコン浴で加熱して凝縮成分を気化させ、下記条件のガスクロマトグラフに導入し分析した。

検量は、C₆、C₈、C₉の標準溶液(四塩化炭素)を調整し、その一定量をマイクロシリンジで注入し、注入量とピーク面積の絶対検量線を作成して行なった。

ガスクロマトグラフ分析条件 (C₄ ~ C₁₀ 炭化水素)

装置：島津 GC-4BMPF

カラム：アピエゾングリースL25% / Shimalite 60-80mesh

カラム：3 m × 3 mm ガラスカラム

カラム温度：30 (4 min)

30 180 , 4 /min 昇温

キャリアーガス：N₂ 20 /min (P_i = 137 kPa)

検出器：水素炎イオン化検出器 180

H₂ P = 49 kPa

Air P = 78 kPa

Range 0.16 (V) × 10² (M)

注入口温度：180

GC試料管～注入口の導管温度：180

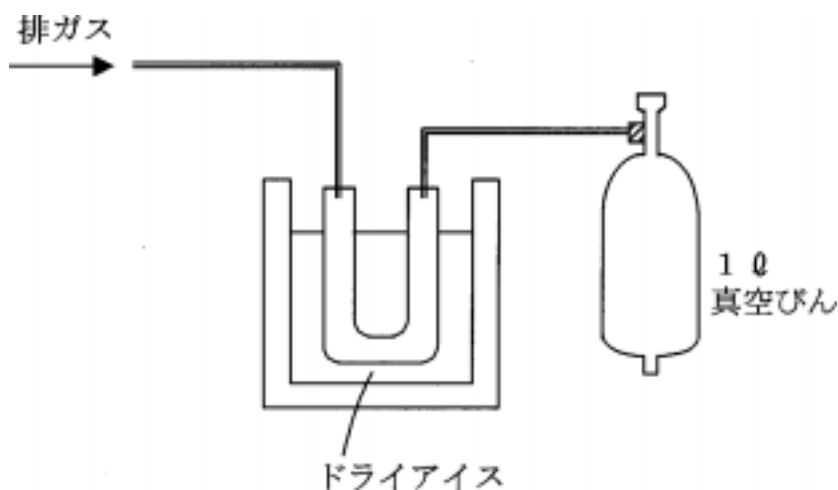
ピーク面積測定：島津クロマトパック 4B

4.4 C₄ ~ C₁₄ 炭化水素

試料採取

試作したGC試料管を用いて冷却捕集し、分析するまでドライアイスで冷却した。試作したGC試料管は内径6 mmおよび8 mmのガラス管(長さ10 cm)をU字形に曲げ、両端にシリコンゴム栓止をつけたものである。これにChromosorb P (30 ~ 40 mesh)を6 には0.45 g (1.2) 8 には0.85 g (2.2)を詰め、両端を石英ウールの栓をした。

冷却捕集の仕方は、4.3項と同じ方法である。このGC



図E 試料冷却捕集

試料管を200℃加熱したシリコン浴につけて高沸成分を気化させ、下記条件のGC装置に導入して分析した。検量は、 $n - C_8, 9, 10, 12, 14$ (いずれも東京化成工業製試薬)の四塩化炭素標準溶液を調整し、その一定量をマイクロシリンジで注入して行なった。

ガスクロマトグラフ分析条件 ($C_4 \sim C_{14}$ 炭化水素)

装置：島津 GC-4BMPF

カラム：Silicone OV101 3%/Shimalite 60 ~ 80 mesh
4 m × 3 mm ガラスカラム

カラム温度：30 4 min
30 190 4 /min 昇温

キャリアーガス： N_2 20 /min ($P_i = 176$ kPa at 190)

注入口温度：220

検出器：水素炎イオン化検出器 220

H_2 $P = 49$ kPa

Air $P = 69$ kPa

Range $0.04 (V) \times 10^2 (M)$

GC 試料管と注入口の導管温度：200

(シーズヒーターを抱き合せて加熱)

ピーク面積測定：島津クロマトパック 4B

4.5 アルデヒド類

試料採取

捕集溶液：2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン 0.2 g を、2 規定リン酸溶液に加え、十分攪拌し、空気にふれないように清浄な部屋に一夜放置後、ガラスフィルターで濾過する。この濾液のうち、200 を1 の分液ロートにとり、 $n -$ ヘキサン 200 を加え、5 分間激しく振り混ぜ、静置する。 $n -$ ヘキサン層を分離し、2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン溶液層 (2, 4-DNP) に再び $n -$ ヘキサン 200 を加え同様の洗浄操作を行い、その2, 4-DNP 溶液層を分離し、捕集溶液とする。

捕集溶液 10 を入れた木下式ガス吸収洗浄びん (25) を2 連に接続し、一方を排気出口に、他方を労研サンプラー TS-1 型 (柴田化学製) につないだ。労研サンプラーのスイッチを入れ、400 /min の吸引速度で10 分および20 分間排気を捕集液に通した。終了後吸収びんに四塩化炭素 5 を加え、良く振り混ぜ、アルデヒド-2, 4-DNP 誘導体を四塩化炭素層に抽出した。これらの液を共栓付試験管 (20) に移しかえ、持ち帰った。

四塩化炭素層を分液後、試験管中で四塩化炭素を蒸発させた。四塩化炭素 0.50 を正確に加えて再溶解しガスクロマトグラフ用試料とした。

検量は、各種アルデヒドの2, 4-DNP 誘導体を合成しエタノール再結晶精製したものを、四塩化炭素に溶解して標準溶液を調製して行なった。

ガスクロマトグラフ分析条件 (アルデヒド類)

装置：島津 GC-6APF

カラム：OV-1 2%/Chromosorb W HP80 ~ 100 mesh
1 m × 3 mm ガラスカラム

カラム温度：180

キャリアーガス： N_2 $P = 69$ kPa

注入口温度：250

検出器：水素炎イオン化検出器 250

H_2 $P = 49$ kPa

Air $P = 78$ kPa

Range $0.02 (V) \times 10^3 (M)$

試料注入量：4.0 μ

GC - MS 分析条件

装置：YHP GC - MS Model 5992A

分離管：OV101 1.5%/Shimalite W 80 ~ 100 mesh
6 ft. × 2 mm ガラスカラム

分離管温度：210

キャリアーガス： He 30 /min

注入口温度：240

検出器：

四重極質量分析計によるマスフラグメントグラフィー

ホルムアルデヒド $M^+ (= m/e) 210$

アセトアルデヒド 224

プロピオンアルデヒド 238

ブチルアルデヒド 252

アミルアルデヒド 266

のシングルイオンモニターのマスクロマトグラム測定

検量には、装置内蔵のピーク面積測定プログラムを用いた。

5 分析結果

5.1 メタン

メタンの検量で得られたクロマトグラムを図1に検量線を図2に示す。希釈に用いた室素中に微量のメタンが検出され、検量線が原点を通らなかった。検量はこの勾配を用いた。

テドラバッグに捕集したメタンの測定結果を図3に、真空びんに捕集した排気中のメタンの測定結果を図4に示す。いずれも1条件で2袋または2本に捕集し、その1回分析結果である。試料番号のテドラバッグと真空びんとは採取時刻が異なるので、両者のデータは必ずしも一致する必要はない。燃焼状態が安定しておれば一致するはずである。

メタンの定量結果を表3にまとめた。燃焼時の空気温度が低いと、メタン濃度が高いが、THC 値に比較するとメタンの比率はきわめて低い。これまで得られている

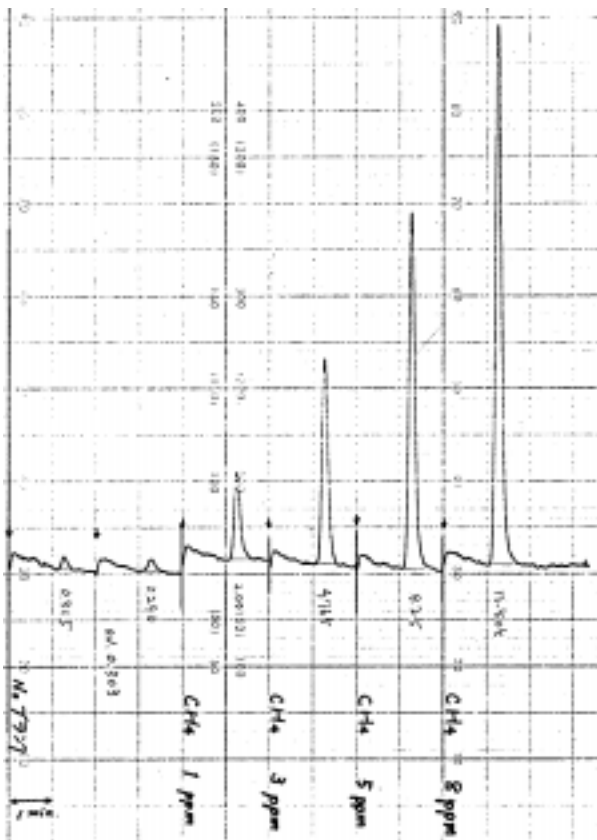


図1 CH₄の検量

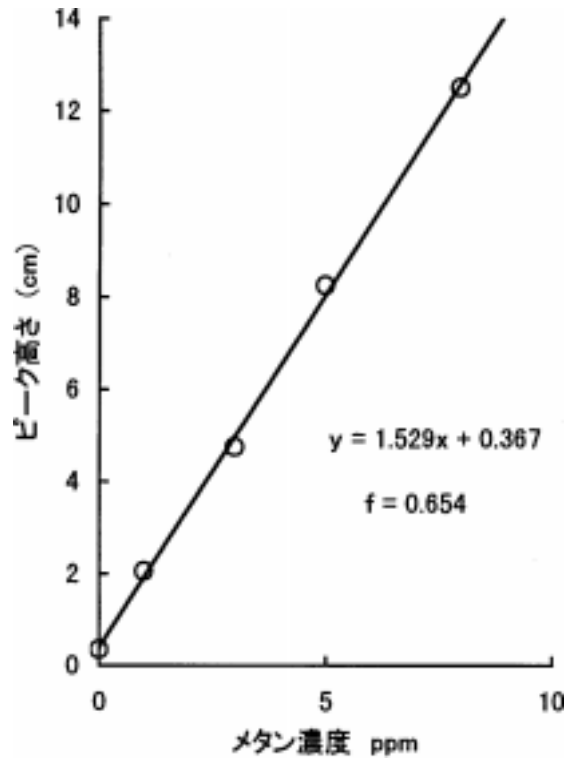


図2 メタン検量線

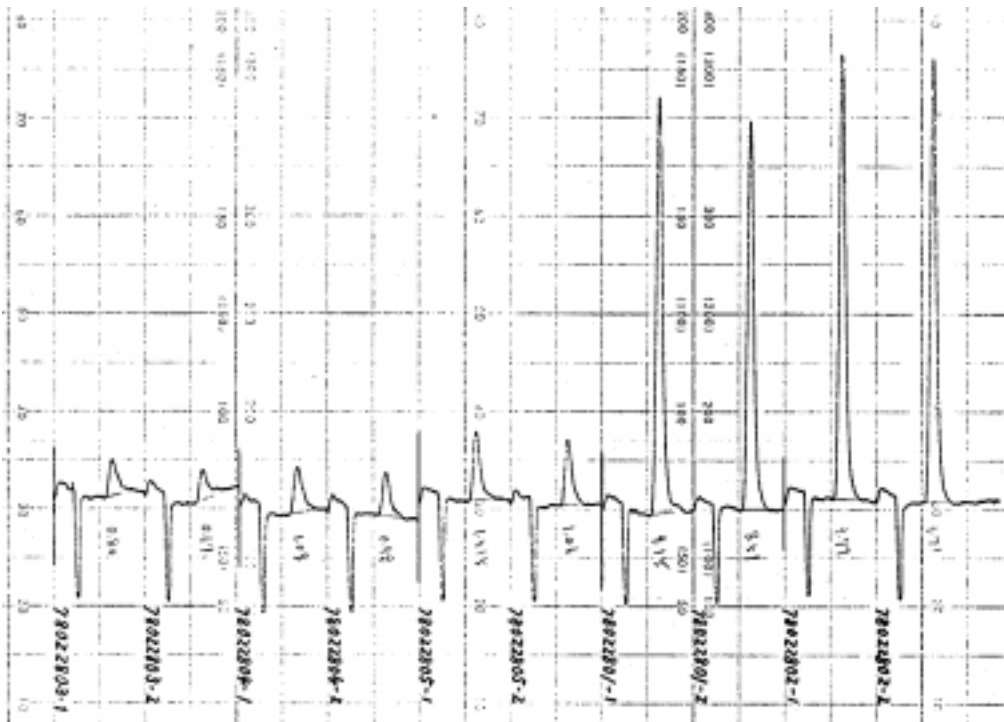


図3 メタンの測定（テドラパック捕集）

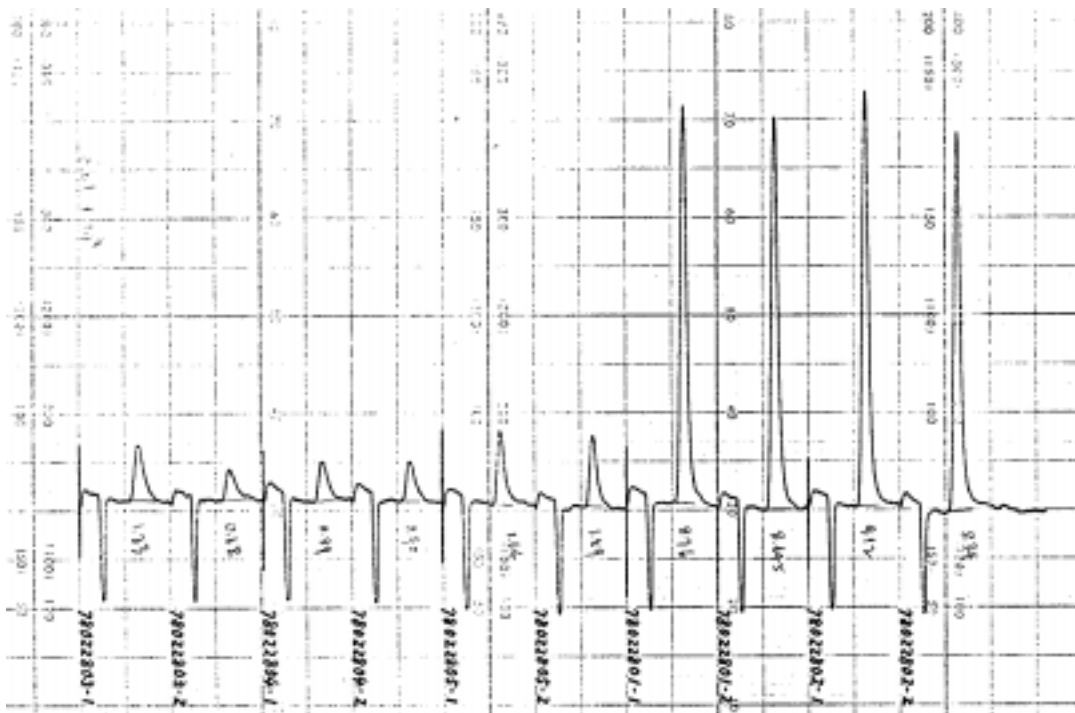


図4 メタンの測定（真空びん捕集）

データからすれば、10倍以上の値が得られても不思議ではない。

直接分析は、検出下限近い低濃度で精度が悪いが、高濃度では精度が高いのが特徴である。THC 値の高い排気では、直接分析で精度良く測定可能である。

捕集器具の材質に関する件では、テドラバッグとガラスで同一の結果が得られたことから、両者は、試料の保存性に差がないといえる。

5.2 C₂ ~ C₅ 炭化水素

図5～7にエタン、エチレン、プロパン、iso-ブタン各20、50、200 ppb含む試料250 を、液体窒素冷却下で凝縮捕集し、分析して得られたクロマトグラムを示す。同時に、保持時間確認のため種々の標品も共存している。上記4種は、標品の純度が保証できるものである。図8に得られた検量線を示す。直線の勾配は炭素数に比例しており、水素炎イオン化検出器の特性を示している。

排気の測定結果を図9～図18に示す。濃縮管中に残存した O_2 が流出すると炎が消えるため、メタンの定量ができない。THC値が高い時にできる低沸成分は、エチレン、プロピレンおよびアセチレンで不飽和炭化水素である。

化合物の定性は、標品と保持値の一致、および反応カラムによる消去法で行なった。すなわち、図 19 に示す 78022802 の排気を、濃硫酸を含ませたシマライト (30/60 mesh) カラム (4 mm × 7.5 cm) を通して濃縮管に移して分析すると、図 20 が得られた。濃硫酸処理でエチレン、アセチレン以外の不飽和炭化水素は除去できるこ

表3 排ガス中のメタン

試料番号	メタン濃度 (ppm)	
	採気容器 テドラバッグ	採気容器 真空びん
78022801-1	6.0	5.7
2	5.6	5.7
78022802-1	6.4	6.0
2	6.4	5.5
78022803-1	0.5	0.8
2	0.4	0.4
78022804-1	0.7	0.6
2	0.6	0.6
78022805-1	1.0	1.1
2	1.0	1.0

THCとメタンの関係

	THC ppm	メタン ppm	メタン/THC%
78022801	100	5.8	5.8
2	200	6.1	3.1
3	1.4	0.5	36
4	1.6	0.6	38
5	3.0	1.0	33

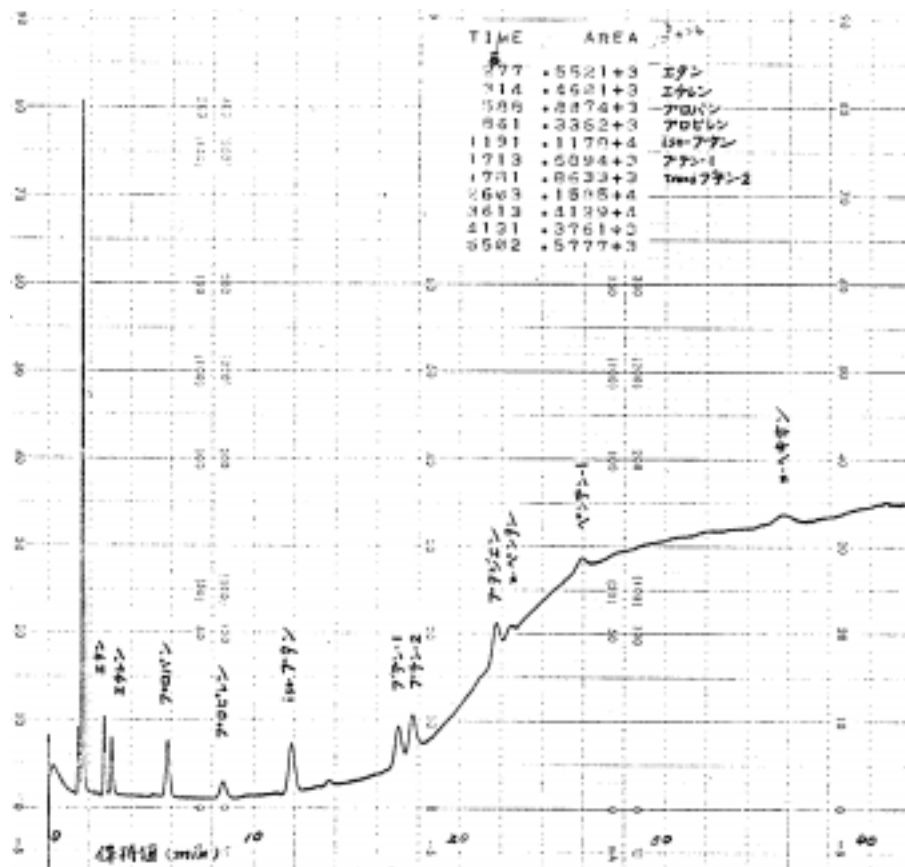


図5 検量(1)濃縮法 20ppb

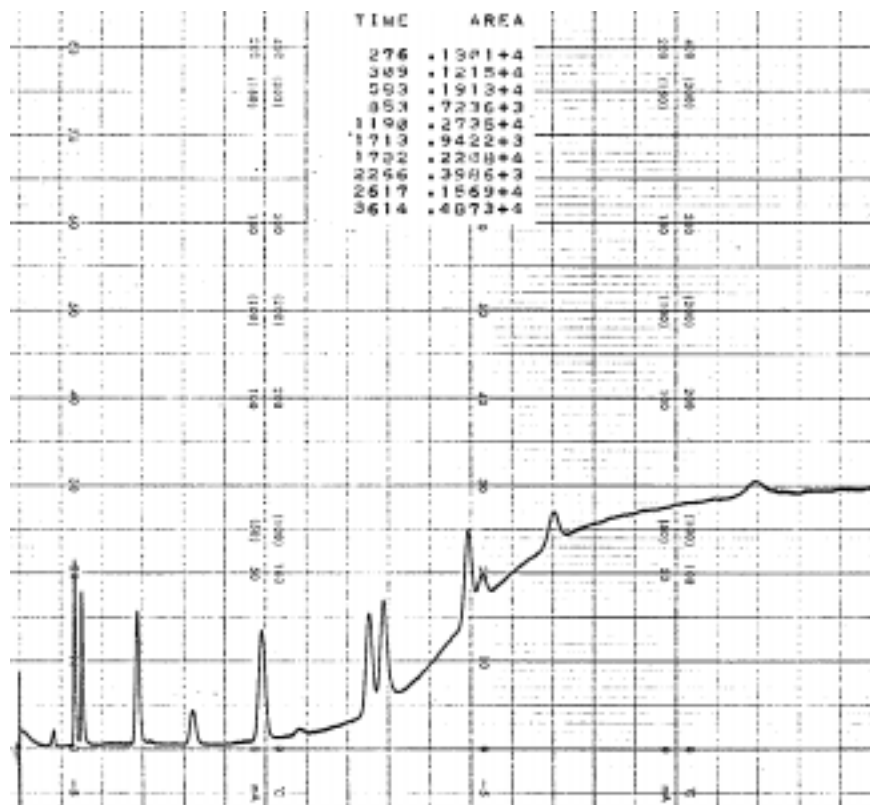


図6 検量(2)濃縮法 50ppb

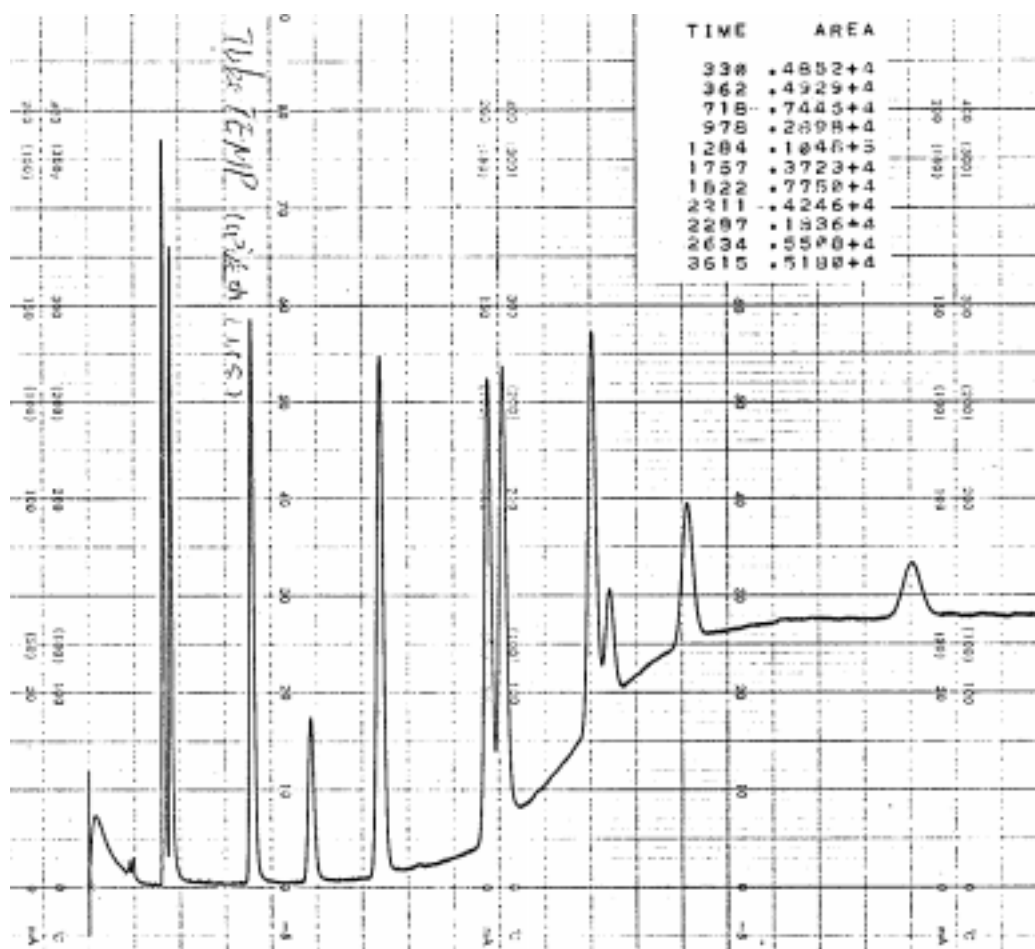


図7 検量(3)濃縮法 200 ppb

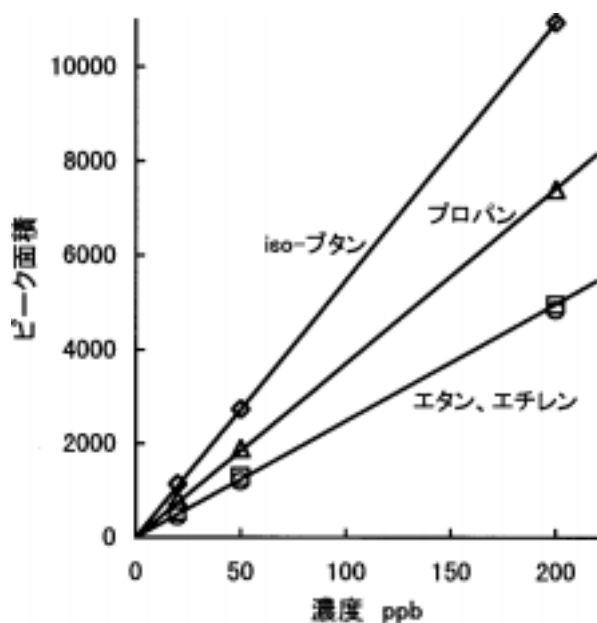


図8 検量線(濃縮法)

とが知られている。図19のほとんどの成分が、消去したことから低沸成分は不飽和炭化水素主体であることが分かった。

以上の結果をまとめたのが、表4である。THC値が高い排気では、 C_2 成分主体で20 ppm 前後含まれているが THC 値の低い試料(78022803)では、ほとんど検出されない。

真空びんとテドラバッグで試料成分の保存安定性に差があるかどうかを調べたが、同一組成というわけにいかないので明確には判定できなかったが、次に示す直接分析結果も考慮すると、材質上の差異は認められないといえる。また、真空びんの場合、室温では一部の高沸成分が凝縮しているのではないかと疑問があったが、真空びんを85℃に加温して試料を採取し分析したが、図21および図22に示すように室温の場合と全く差が認められない。したがって、この程度の濃度では安定であることがわかる。

濃縮法の精度を確認するため、直接法でも分析した。真空びんおよびテドラバッグからガスタイトシリンジで1採り、140℃のスクアラン5%/活性アルミナカラムに注入して分析した。排気中の濃度が低いことと高沸成分も検出できるようにするため、昇温分析は避けた。その結果、エタンとエチレンは分離できず同一ピークになった。

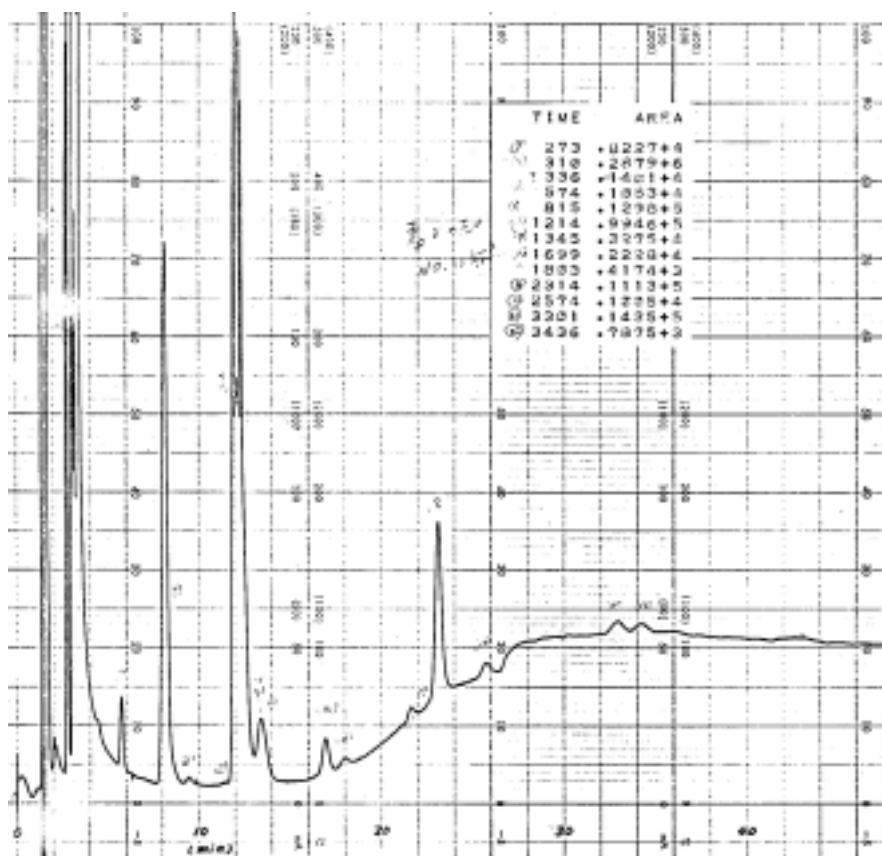


図9 78022801 濃縮法(1)

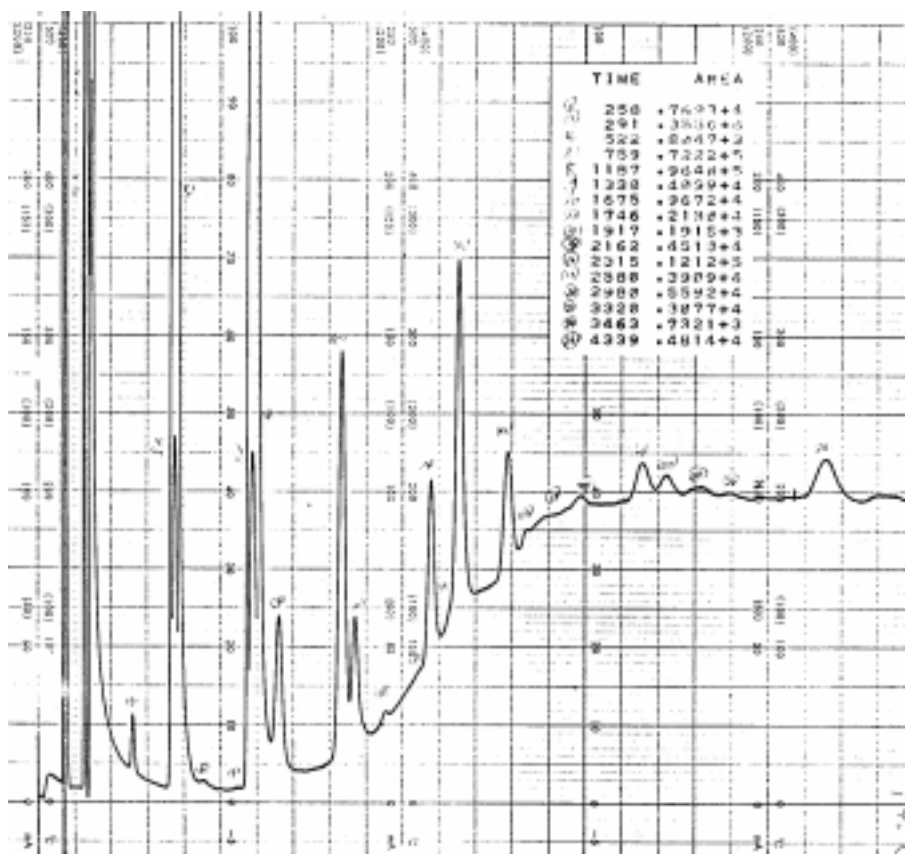


図10 78022801 濃縮法(2)

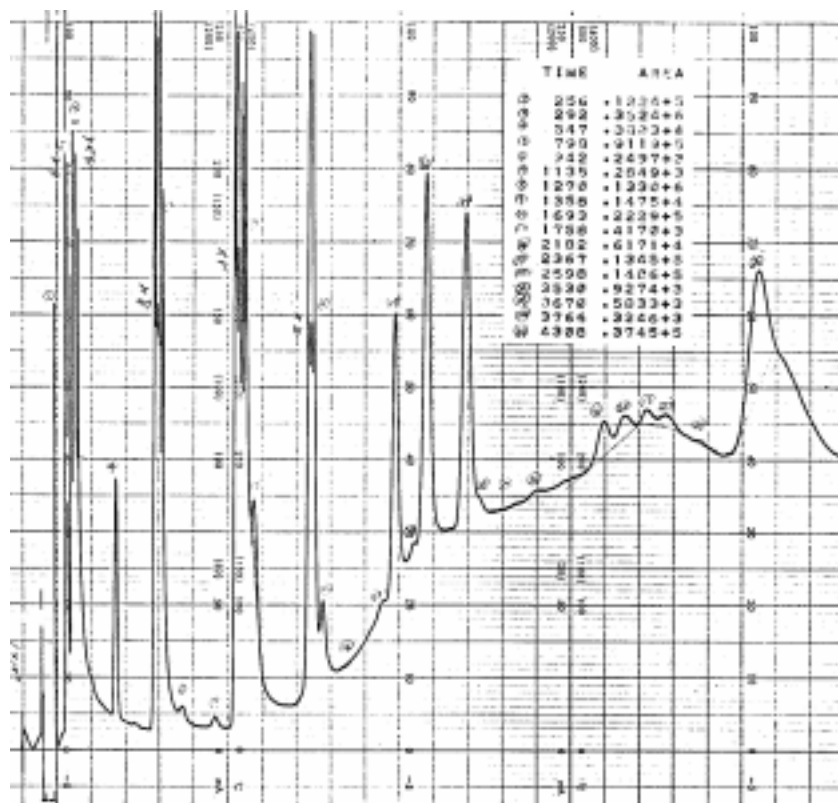


図 11 78022802 濃縮法 (1)

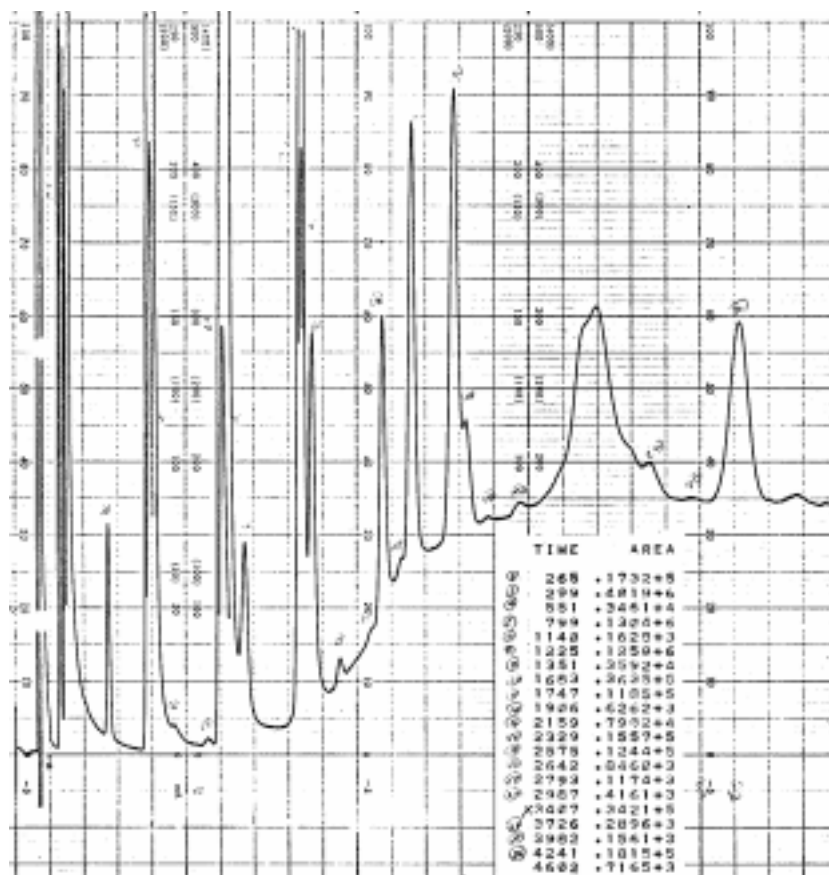


図 12 78022802 濃縮法 (2)

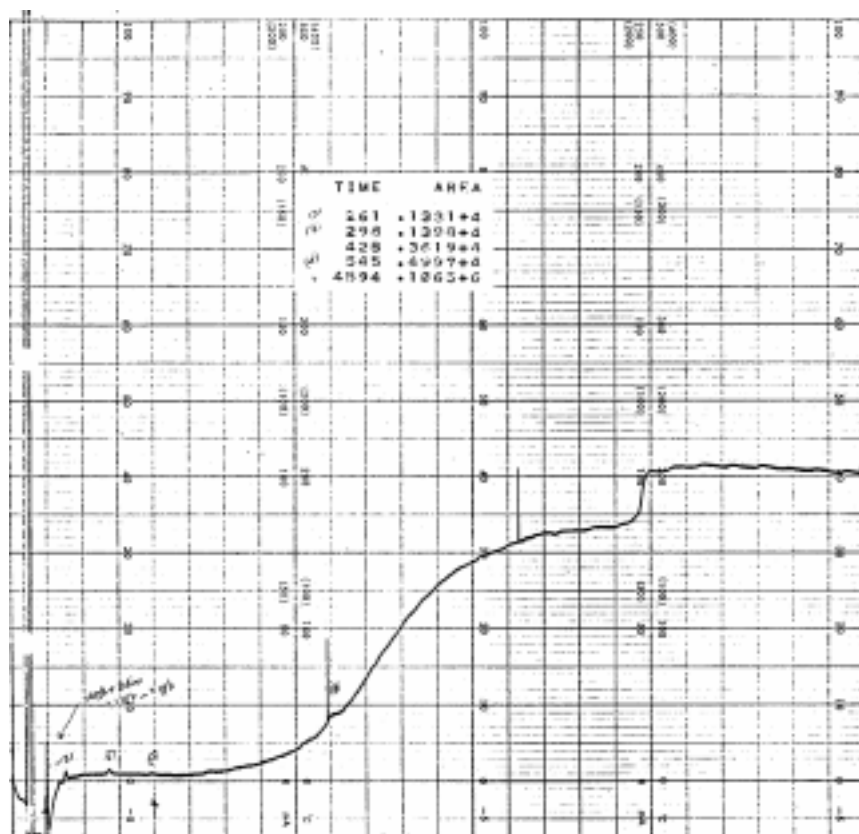


図 13 78022803 濃縮法 (1)

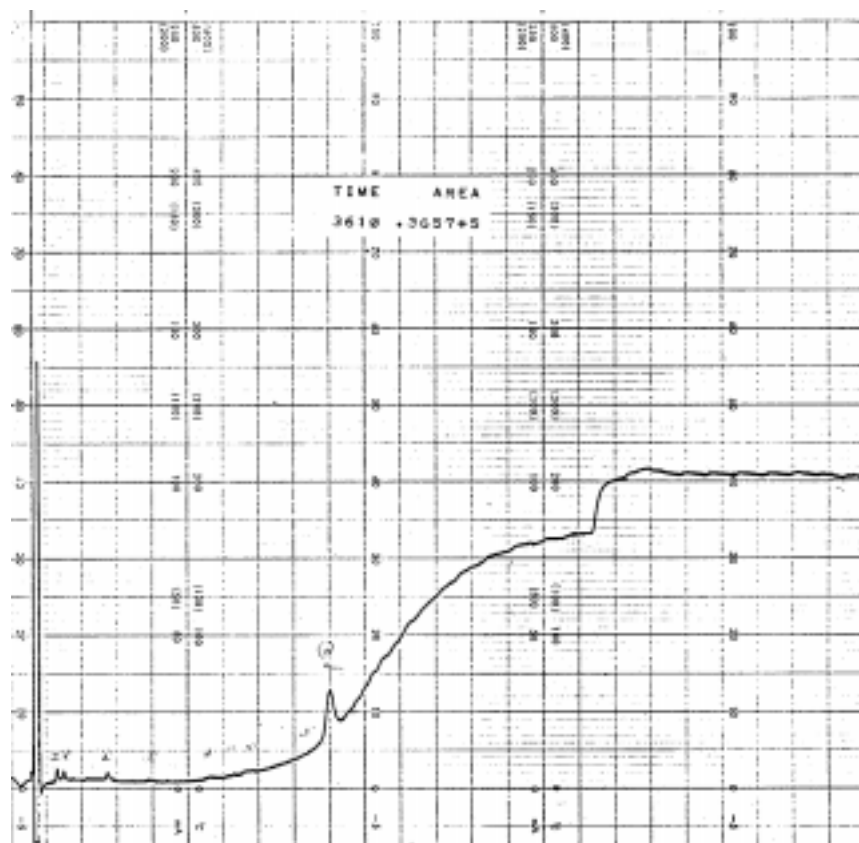


図 14 78022803 濃縮法 (2)

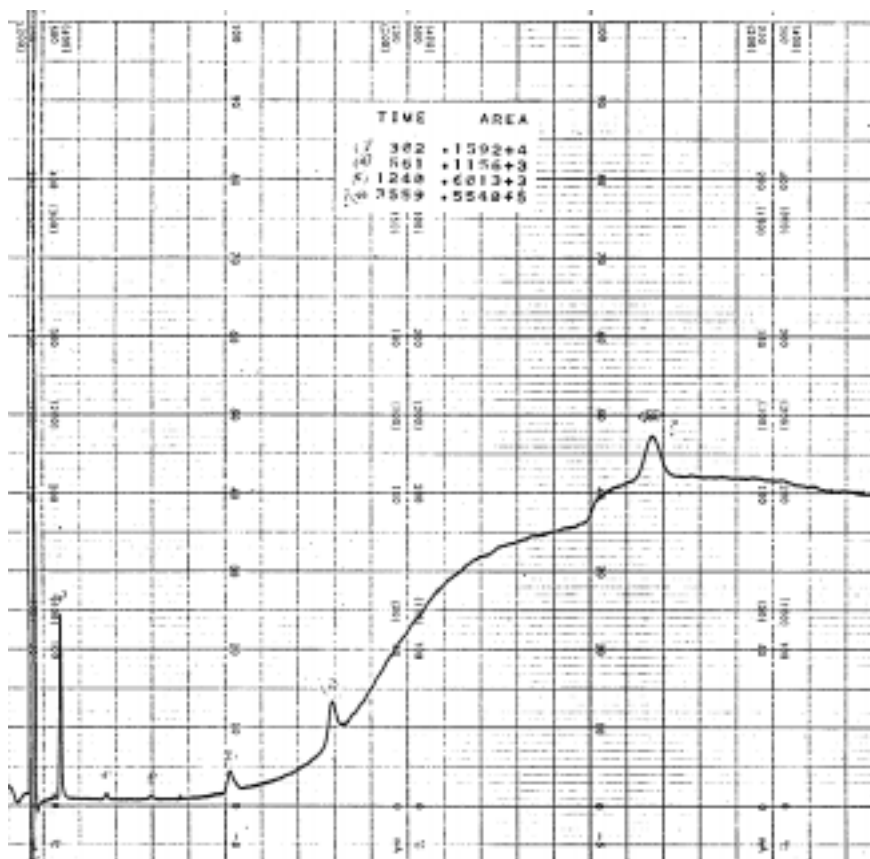


図 15 78022804 濃縮法 (1)

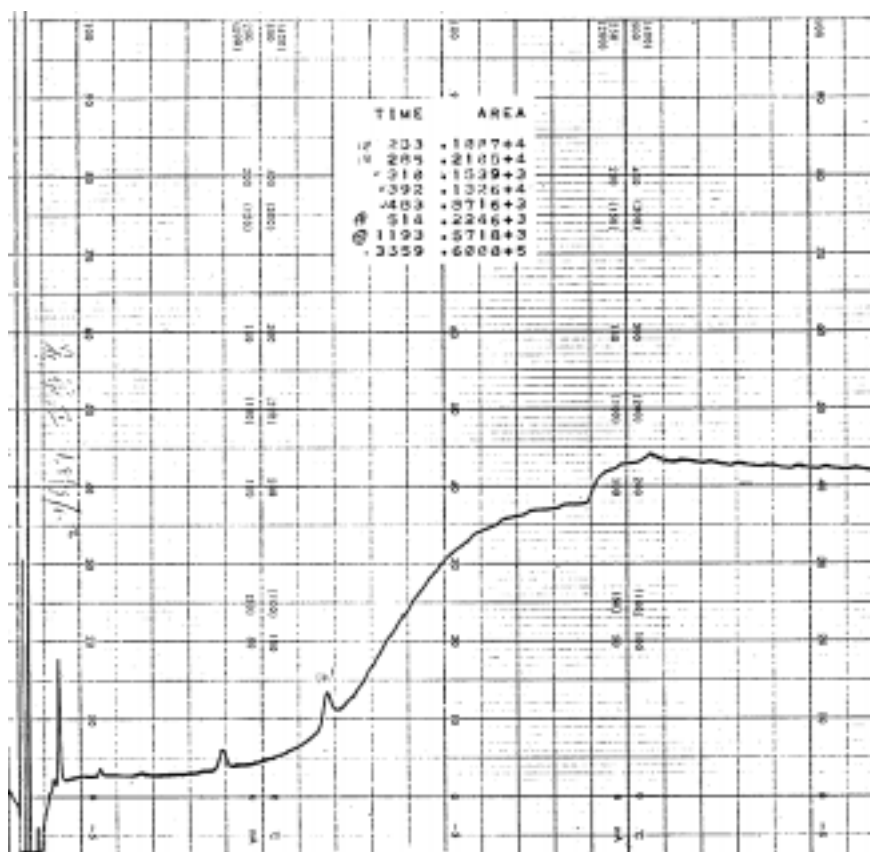


図 16 78022804 濃縮法 (2)

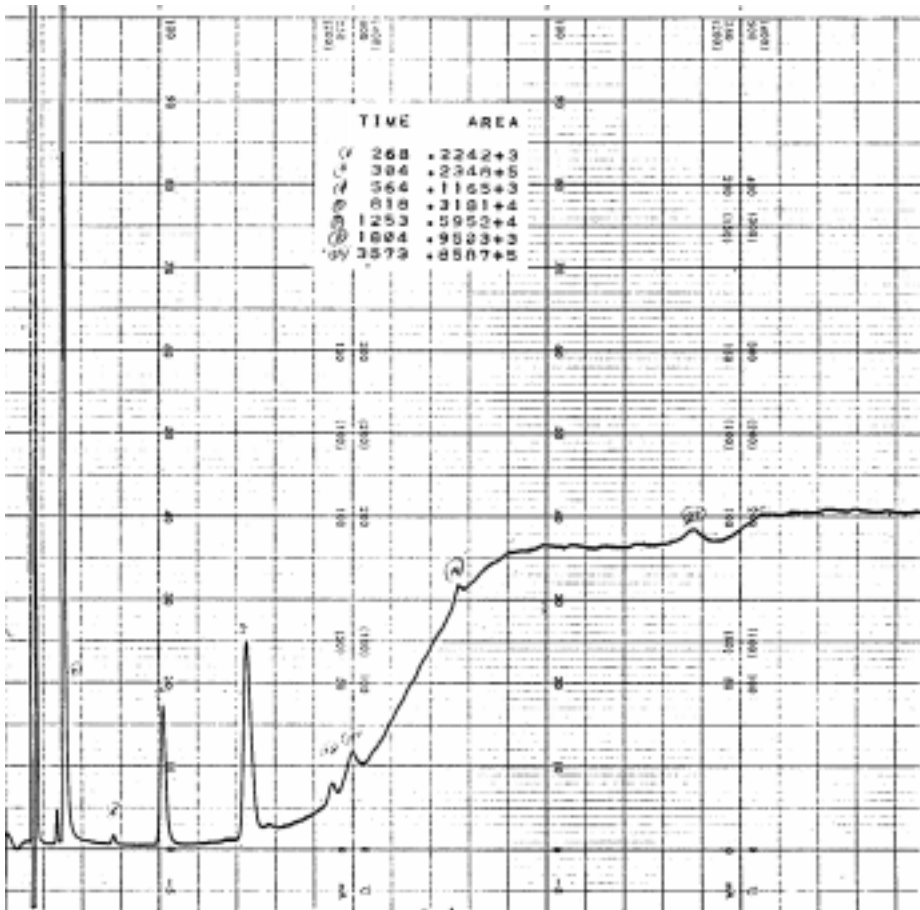


図 17 78022805 濃縮法 (1)

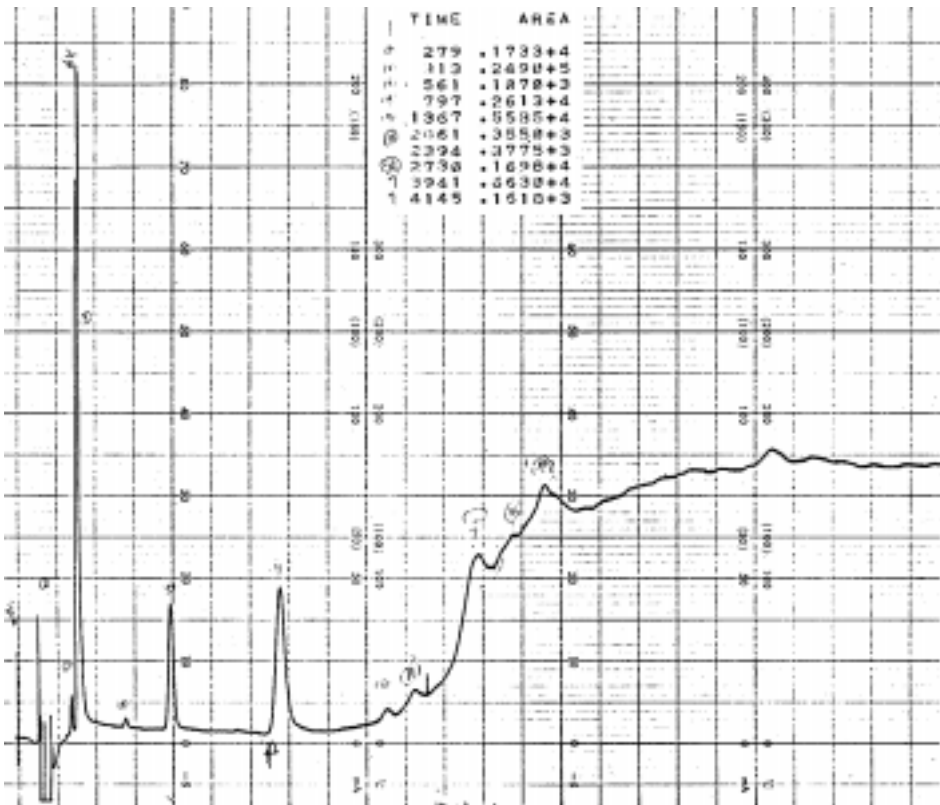


図 18 78022805 濃縮法 (2)

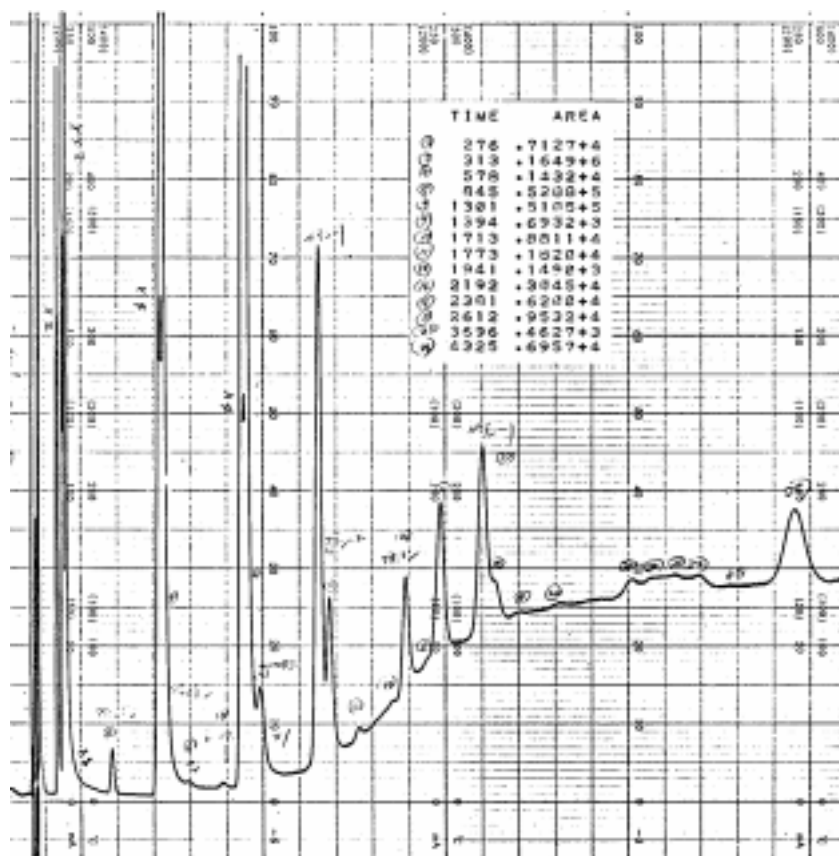


図 19 78022802-2 100

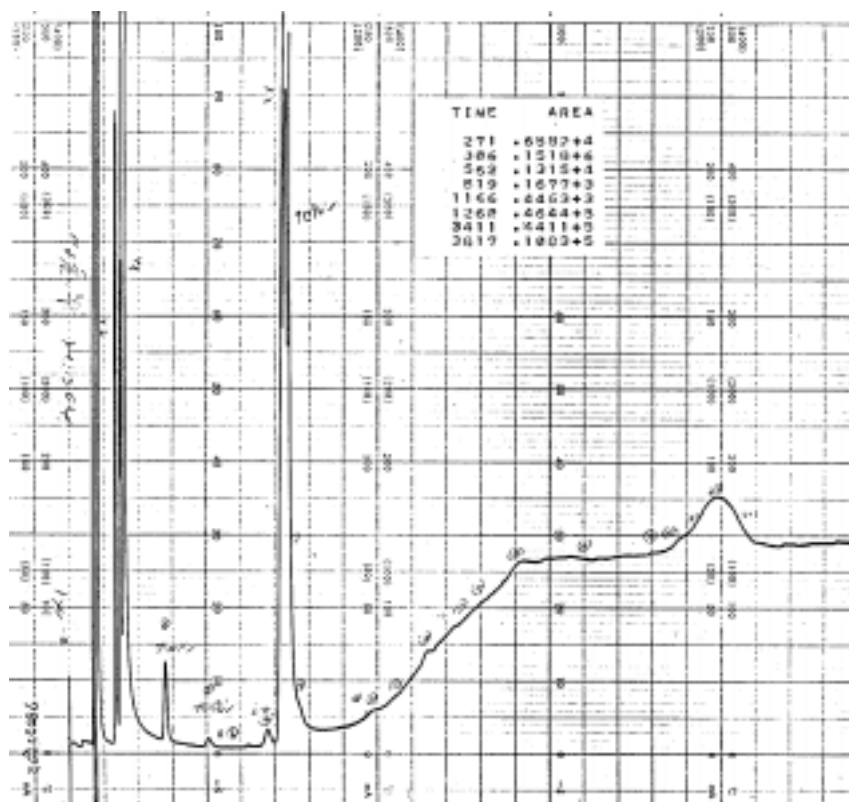
図 20 78022802-2 conc. H_2SO_4 処理

表4 C₂～C₉炭化水素の組成分析 (ppb)

試料	78022801						78022802						78022803						78022804						78022805					
	濃縮法250			テドラバック			直接法1			濃縮法250			テドラバック			濃縮法250			テドラバック			濃縮法250			テドラバック			濃縮法250		
	1			2			1			1			1			1			1			1			1			1		
	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250	濃縮法250
エタン	330	320	12000	15000	16400	16500	500	710	16300	17400	16000	13200	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
エチレン	11800	14600					15700	16500																						
プロパン	28	22				500	100	93	-	100	-	100	3000	3600	3900	3200														
プロピレン	350	1940	310	2100	2200	2300	2400	3500	2300	4000	3600	3000	tr	tr	tr	tr														
i-ブタン	-	tr	-	-	-	-	5	tr	-	-	-	-	-	-	-	-														
n-ブタン	-	tr	-	-	-	-	5	3	-	-	-	-	-	-	-	-														
アセチレン	4000	3900	3500	3100	3300	3400	5400	5200	4000	4700	3900	3200																		
?	60	78	-	-	-	-	28	68	-	-	-	-	-	-	-	-														
ブテン-1	42	180	70	480	510	490	420	690	580	1400	1100	1000	tr																	
ブテン-2	8	41					8	tr																						
ブテン-2	-	4	-	-	-	-	-	11	-	-	-	-	-	-	-	-														
?	-	-					tr	tr																						
ブタジエン	-	86		280	410	550	117	150	160	370	500	280																		
?	-	-					tr	tr																						
?	170	180	-	60	120	100	200	230	110	150	100	140																		
ベンゼン-1	15	59	-	-	-	-	214	187	60	270	-	-																		
?	-	tr	-	-	-	-	-	13	-	-	-	-																		
?	-	-					-	2	-	-	-	-																		
?	-	-					tr	6	-	-	-	-																		
?	22	47					-	-																						
?	12	11					14	-																						
?	-	tr					-	-																						
?	-	tr					-	-																						
?	-	tr					tr	-																						
?	-	-																												

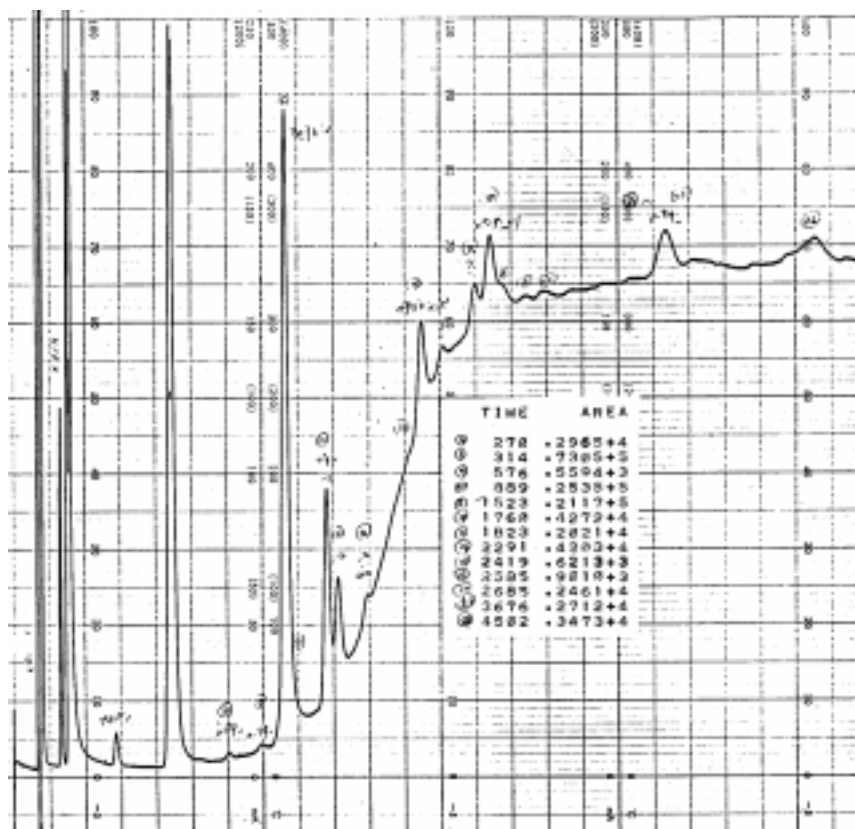


図 21 78022802 (真空びん) 50 室温

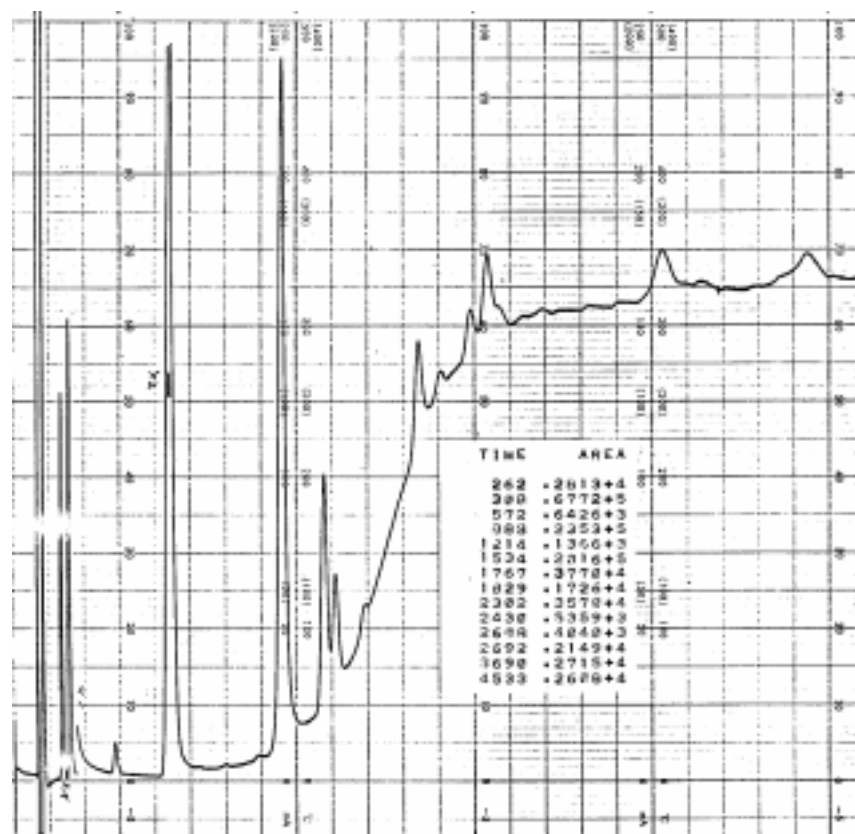


図 22 78022802 (真空びん) 50 85 に加温

図 23, 24 に検量のクロマトグラム, を図 25 に検量線を示す。また, 図 26 に大気ブランク, 図 27 ~ 36 にテドラバック, 図 37 ~ 41 に真空びんでの測定結果を示す。これらの定量結果は表 4 に濃縮法と共に示した。

表 4 からテドラバックと真空びんにて試料採取時刻が異なることにより, 若干の組成差のあることは認められる。たとえば試料 78022801 では, 真空びん的一方でプロパンが検出されている。全体としては, 濃縮法と直接法, テドラバックと真空びんの結果は良く一致しているといえる。ここで定量された結果を合計としてみると, 次に示すようになる。

試料	分析値 (ppm)		
	THC	C ₁	C ₂ ~ C ₅ 合計
78022801	100	5.8	20.3
2	200	6.1	25.1
3	1.4	0.5	0.12
4	1.6	0.6	0.17
5	3.0	1.0	1.4

THC 値との対応は良好であるが, THC のすべてを説明できるわけではない, THC 値の内容に占める C₁ ~ C₅ 成分の位置は大きいといえる。

なお, この報告書では, 濃度表示はすべて, その化合物の濃度を示しており, THC 値と比較する場合は化合物毎に補正係数をかけたものを合算した値と比較しないと厳密性にかける。

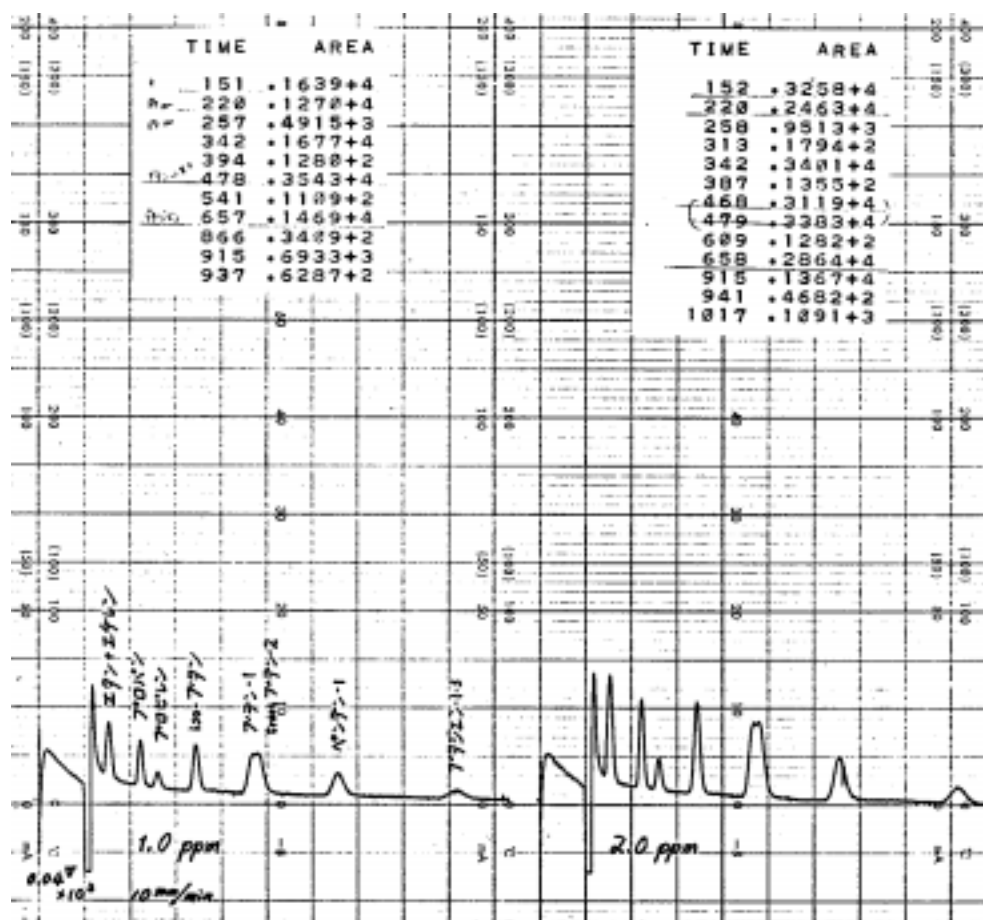


図 23 検量 (1) 直接法

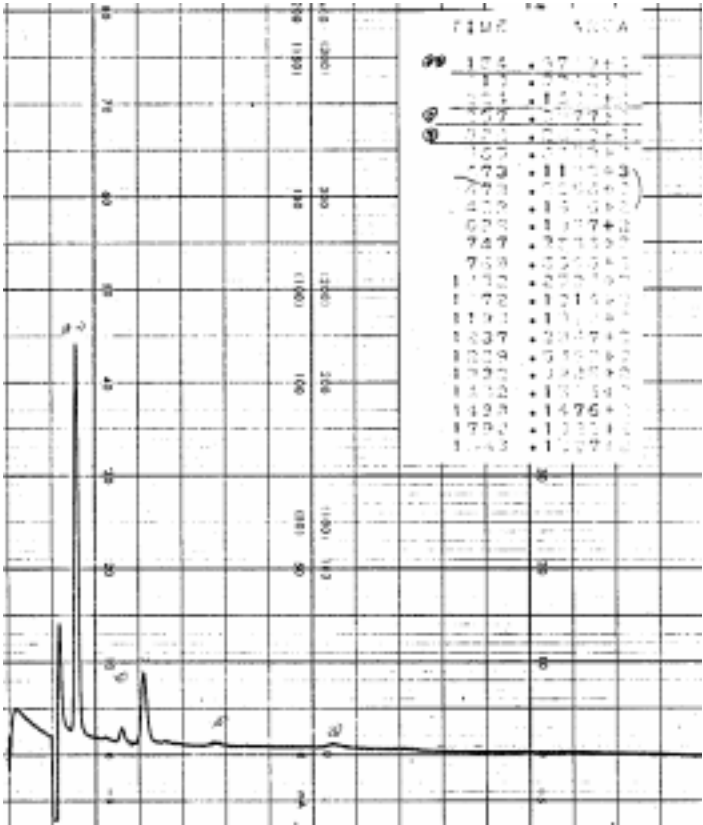


図 27 78022801-1 テドラバッグ

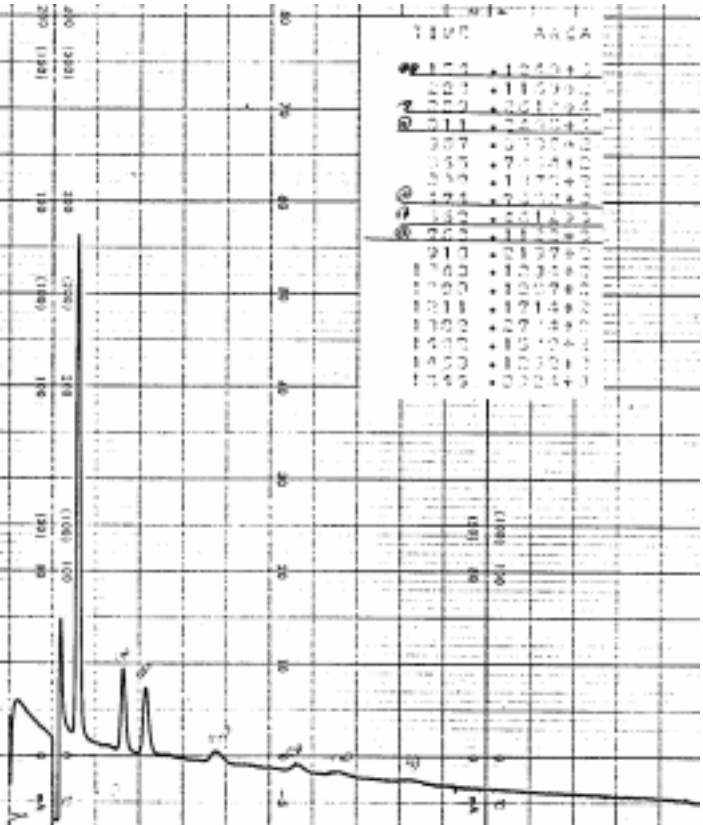


図 28 78022801-1 テドラバッグ

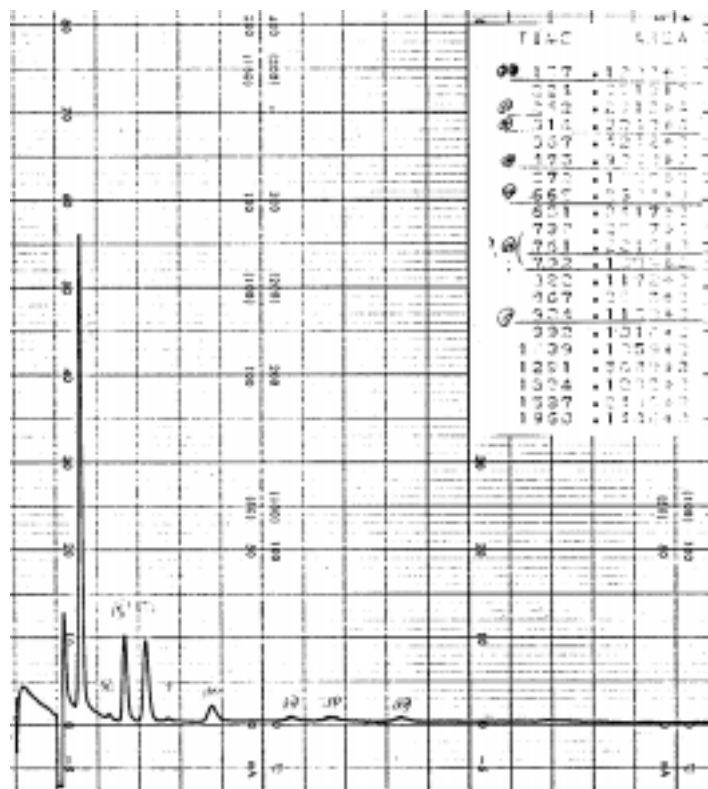


図 29 78022802-1 テドラバッグ

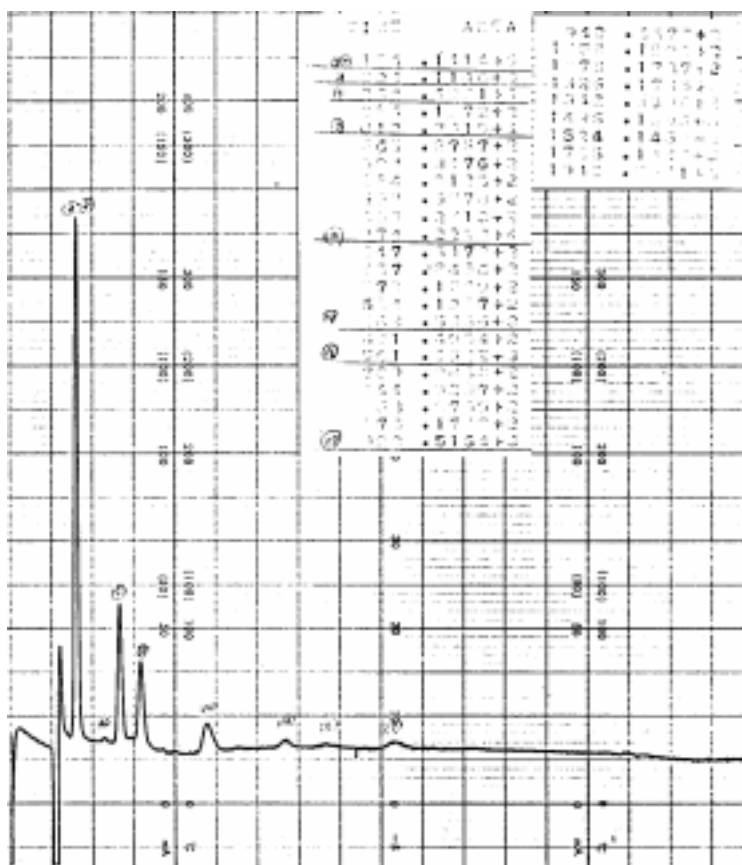


図 30 78022802-2 テドラバッグ

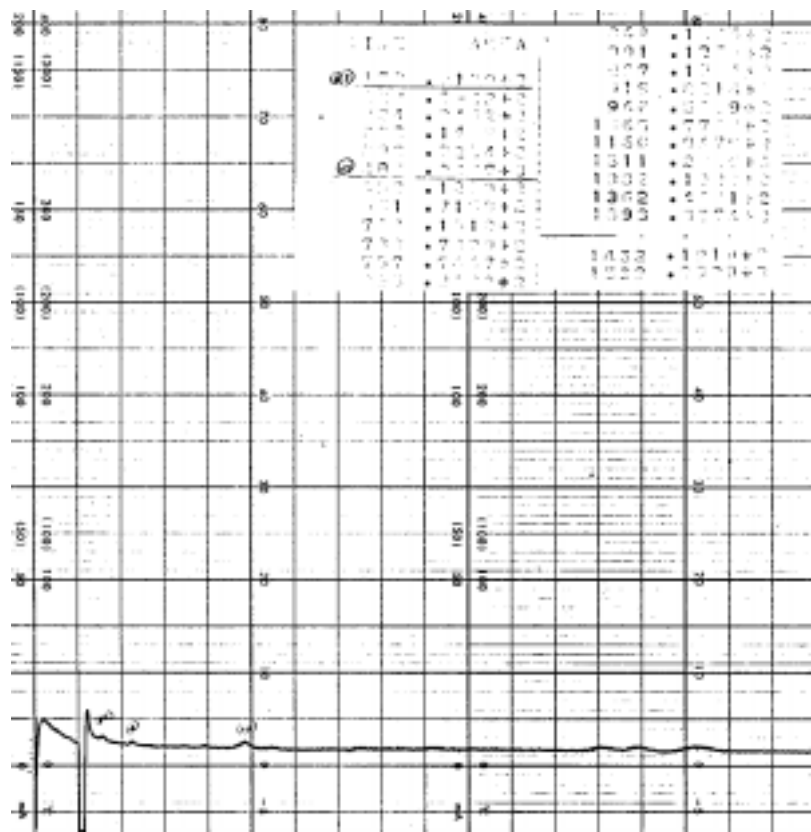


図 31 78022803-1 テドラバッグ

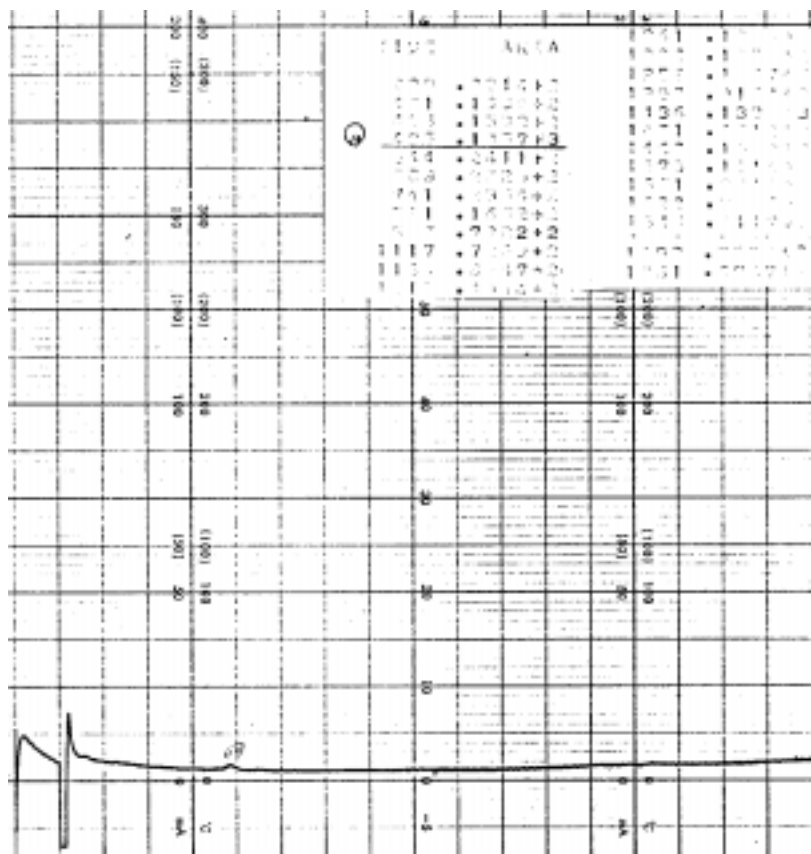
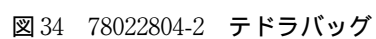
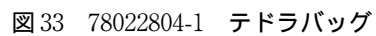


図 32 78022803-2 テドラバッグ



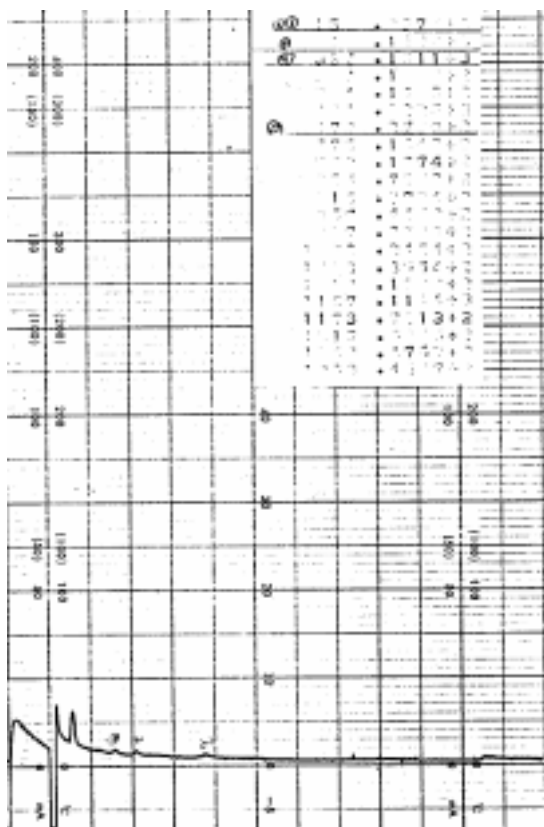


図 35 78022805-1 テドラバッグ

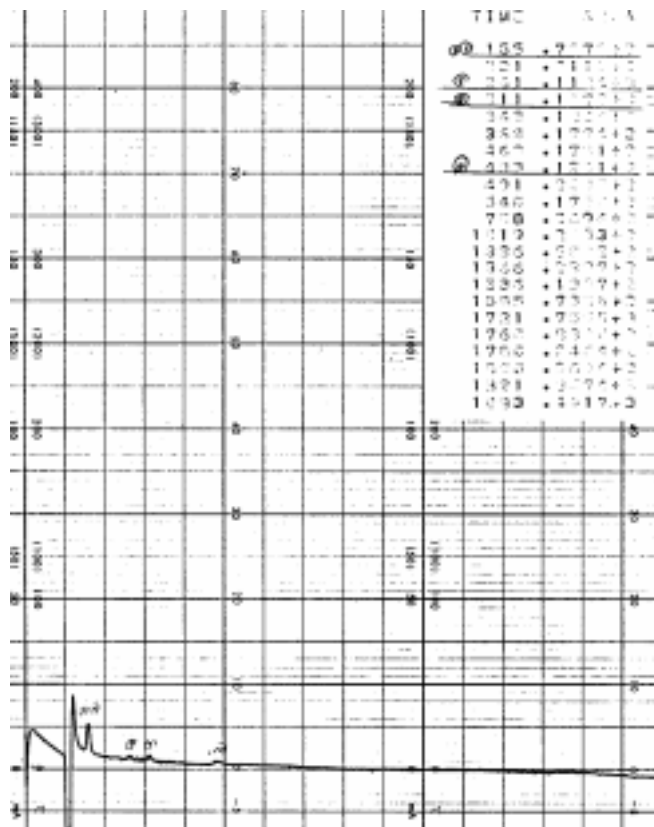


図 36 78022805-2 テドラバッグ

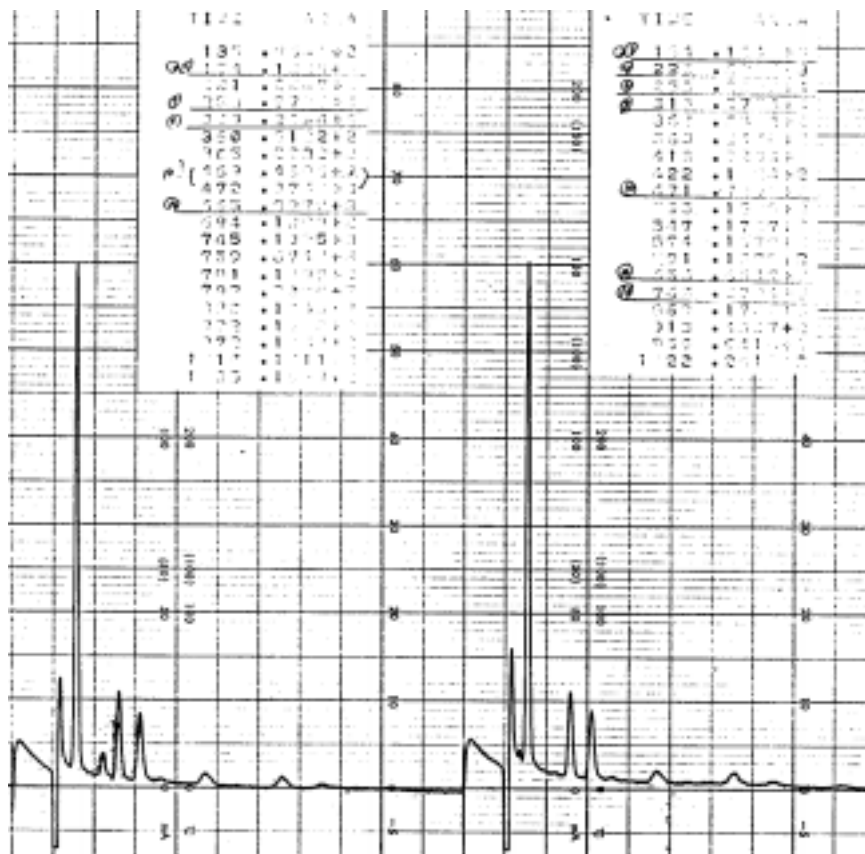


図 37 78022801 真空びん

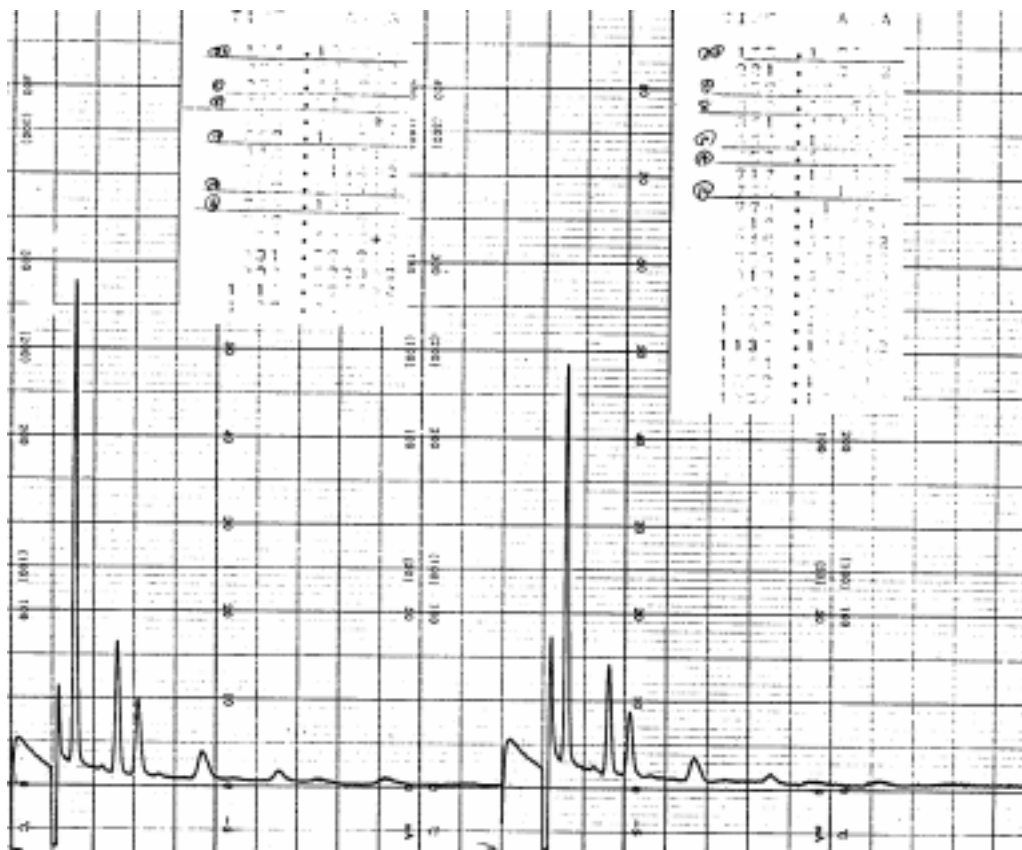


図 38 78022802 真空びん

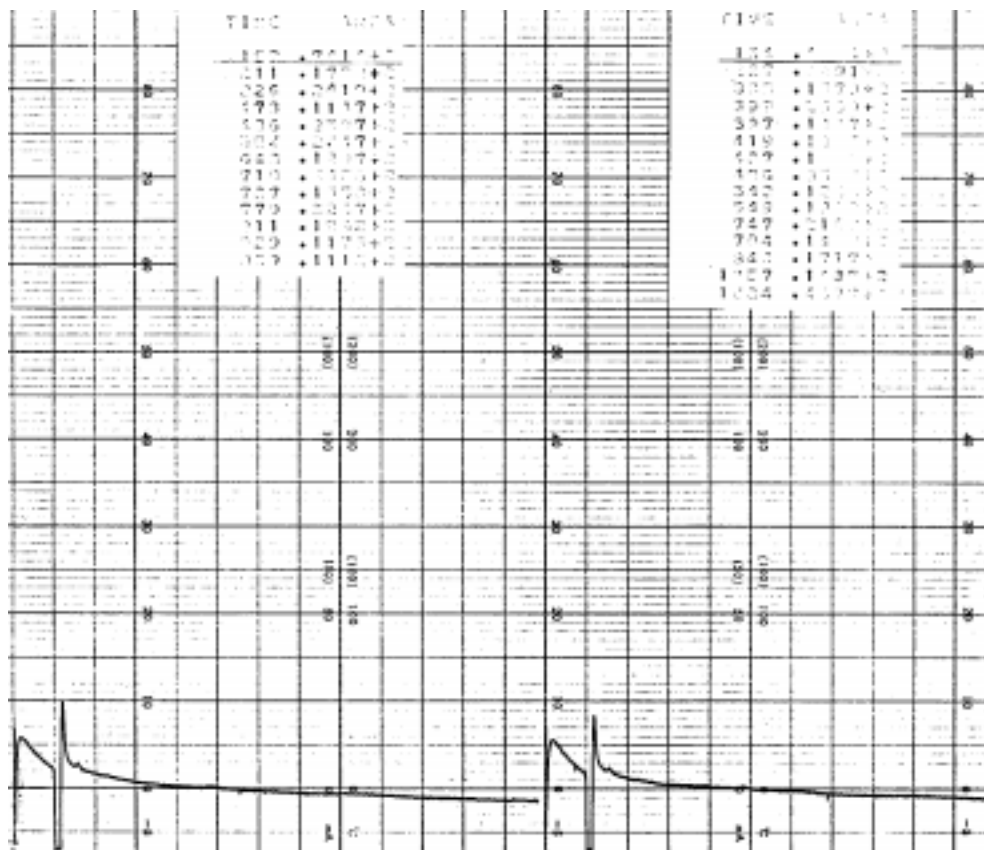


図 39 78022803 真空びん

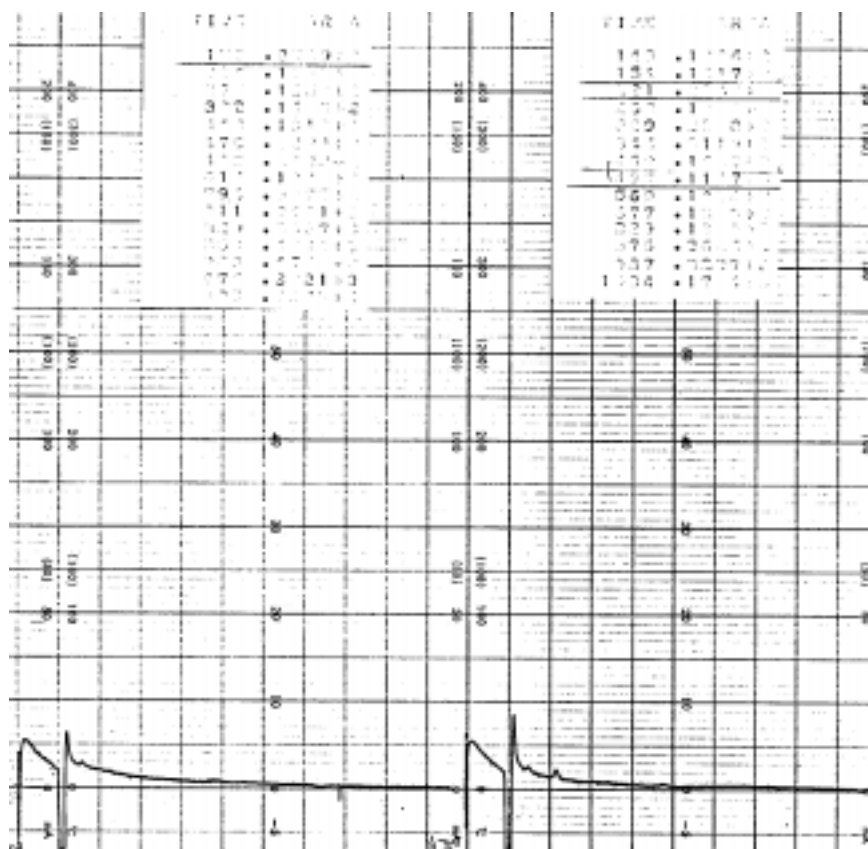


図 40 78022804 真空びん

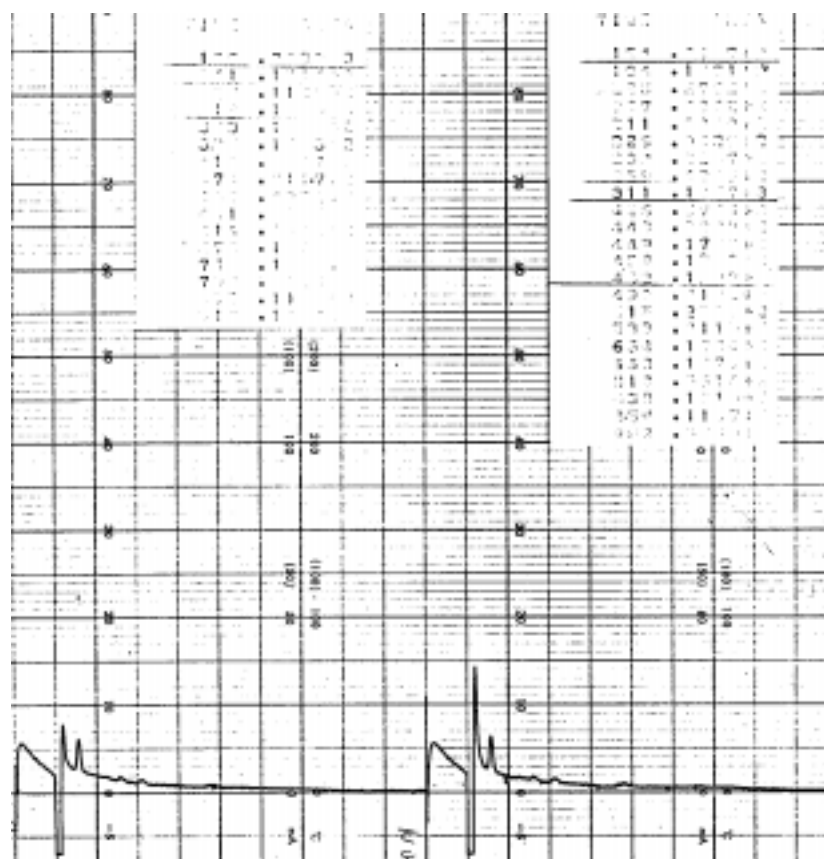


図 41 78022805 真空びん

5.3 $C_4 \sim C_{10}$

炭化水素および $C_4 \sim C_{14}$ 炭化水素 検量は, $n-C_{6,8,9}$ を含む CCl_4 溶液 0.036% v/v, 0.090%, 0.36% の 2.20 μ を AGL カラムに注入して絶対検量線を求めた。(図 42 ~ 44)。検量線を図 45 に示す。標品の純度にもよるが, 重量当たりのピーク面積は, 炭素数によらず一定であることがわかった。

さらに高級炭化水素の検量は, $n-C_{8,10,12,14}$ を含む CCl_4 溶液 0.080% v/v 0.20% および 0.80% の 2.20 μ を OV 101 カラムに注入して絶対検量線を求めた。(図 46 ~ 48) 検量線を図 45 に示した。重量当たりのピーク面積は, 炭素数に依らず, またカラムによらず一定であるといえる。そこで標品で直鎖炭化水素の保持値を求め, C_n と C_{n+1} の間のピークは C_{n+1} の分岐したものと仮定し, すべて C_{n+1} と同一感度であると仮定して定量した。

$C_4 \sim C_{10}$ について, AGL カラムで直鎖炭化水素の保持値を調べたのが図 49 である。

現地で GC 試料管に冷却凝縮捕集したものを分析したのが図 50 ~ 60 である。その定量結果は表 3 にまとめた。

図 50 で保持値 9.90 min にシャープなピークがある。これは排気中の水分が試料管にトラップされ, これが GC カ

ラムに入ってベース変動を引き起こしたものである。このベース変動は, 図 55 ではより顕著である。9.9 min で急激に出たあとも, 水ピークがテーリングしてベースラインを持ち上げ, その影響が約 19 min で急激になくなり, ベースラインが元に復帰する。そのため, インテグレーターで面積を求める場合, この間の面積測定精度・信頼性が低下する。

保持値 33.2 min, 40.14 min および 48.70 min にグリースなどに由来すると思われるゴーストピーク(またはメモリーピーク)が現れた。定量では, このピークは除外して計算した。

200 の加熱追出しで試料管中の成分が定量的に追出されたかどうか確認するため, 図 52 で分析した GC 試料管を, 再度同じ操作で分析した。図 53 でその結果は得られた。これから加熱追出しは定量的に行われ, GC 試料管には試料が残存していないことがわかった。

図 60 の保持値 25.01 min のピークは, 他に測定されておらず, 説明がつきにくい。カラムに残存した高沸成分が昇温分析の繰返しで, 偶然ここに出た可能性もある。

成分的には, 直鎖の炭化水素が検出されにくいのが興味ある。保持値 20.52 min はベンゼン, 29.06 min はトルエンと推定される。Jet A-1 には芳香族成分が含まれてお

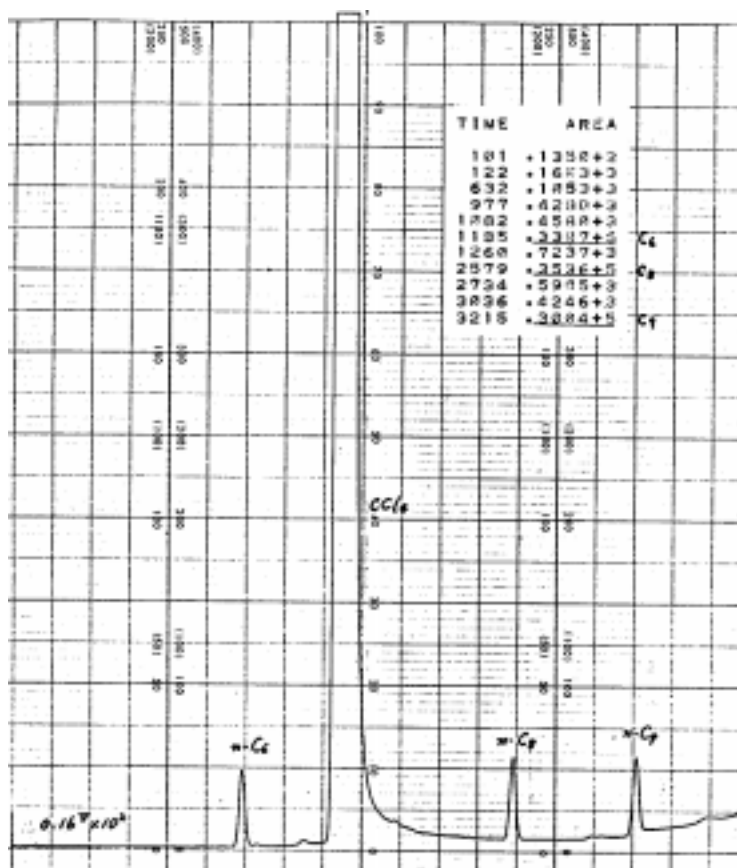


図 42 検量 0.036% v/v 2.20 μ AGL column

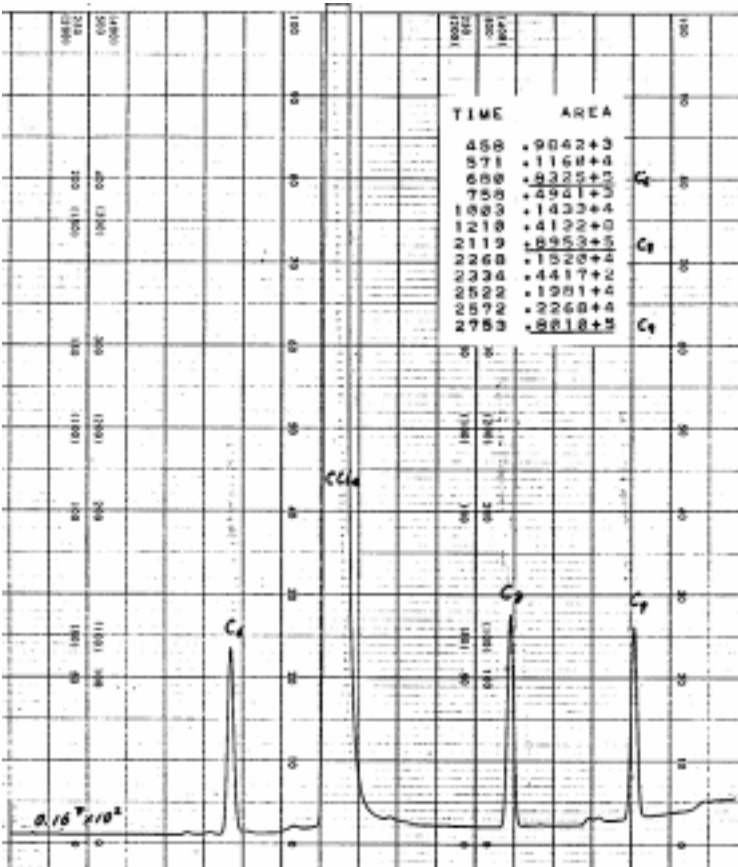


図 43 検量 0.090%v/v 2.20 μ AGL column

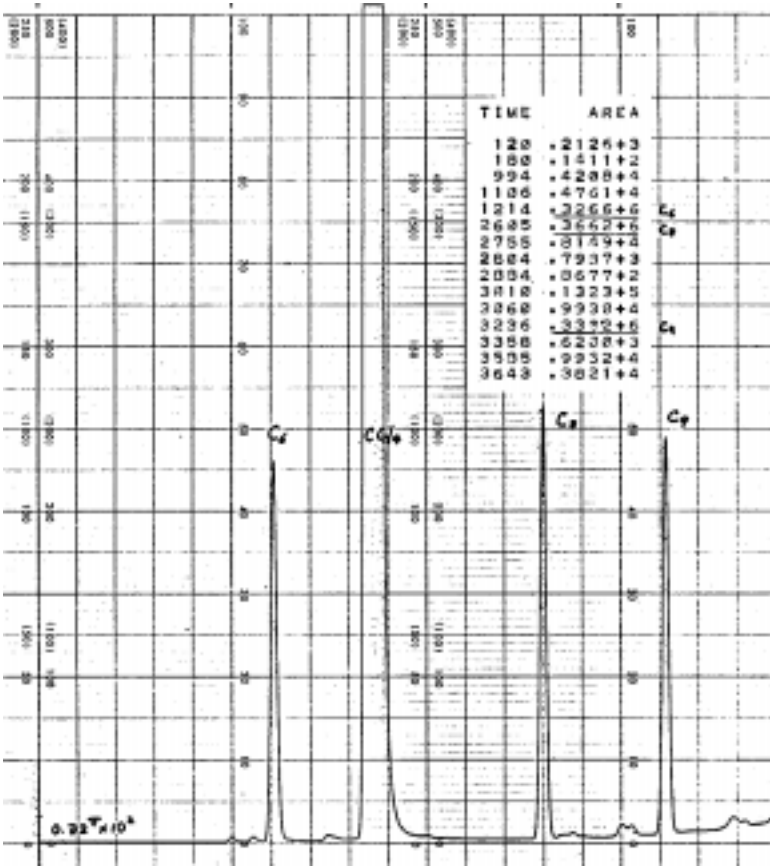
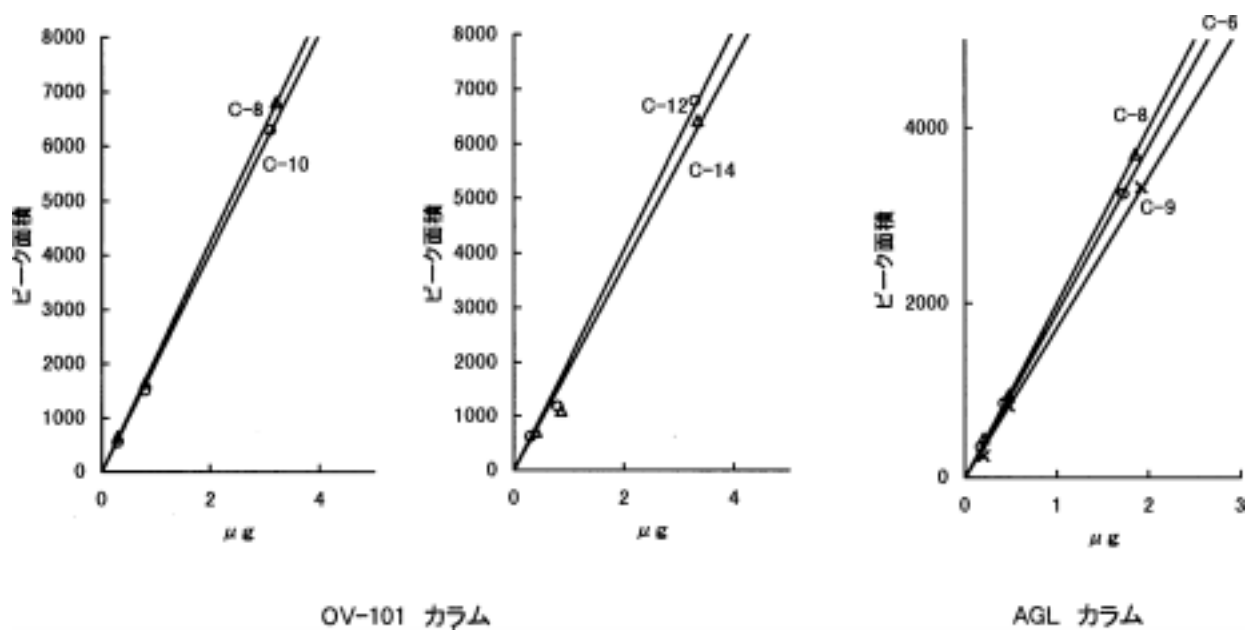
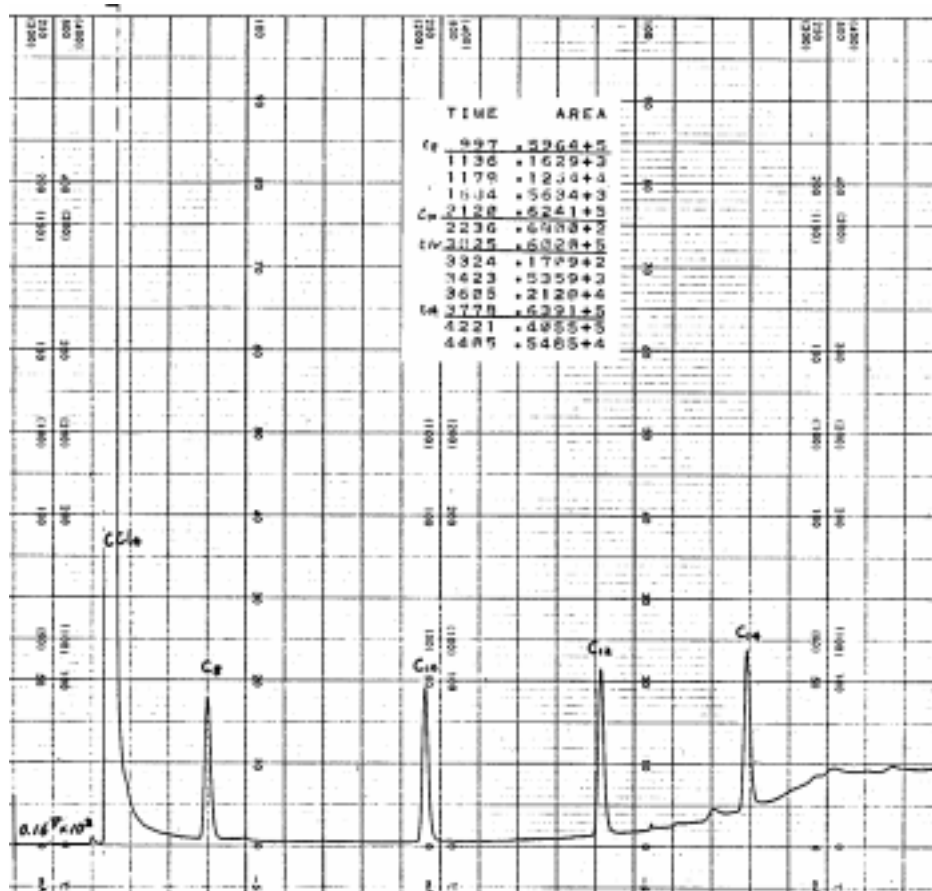
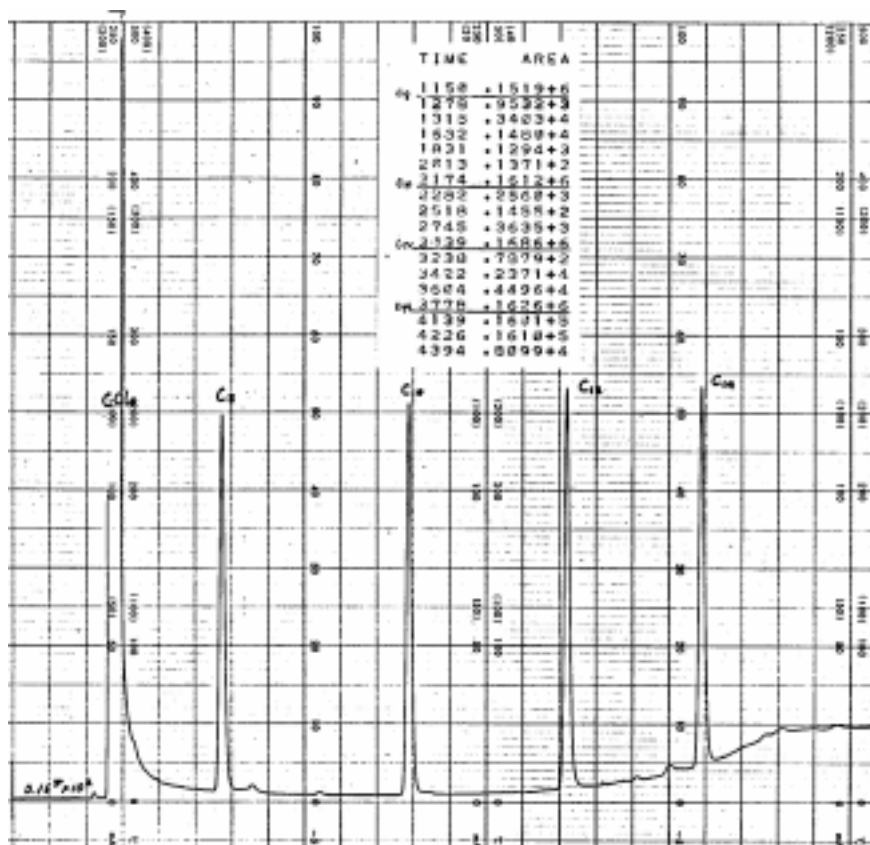
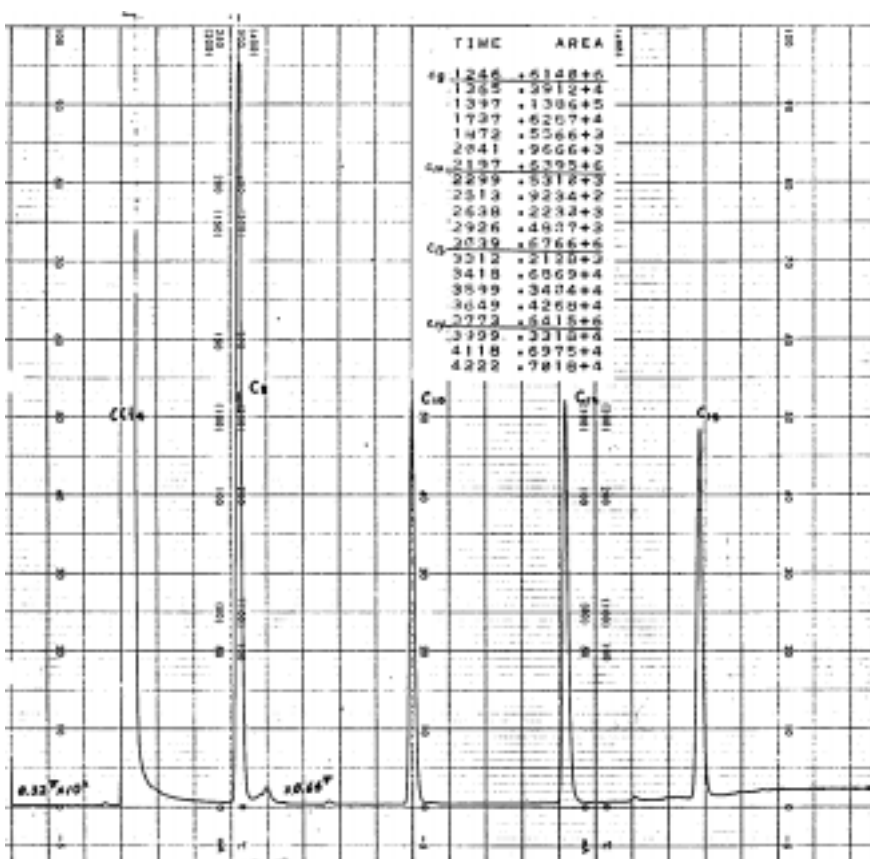


図 44 検量 0.036%v/v 2.20 μ AGL column

図 45 $C_6 \sim C_{14}$ 検量線図 46 検量 0.080%v/v 2.20 μ OV-101 column

図47 検量 0.20%v/v 2.20 μ 図48 検量 0.80%v/v 2.20 μ

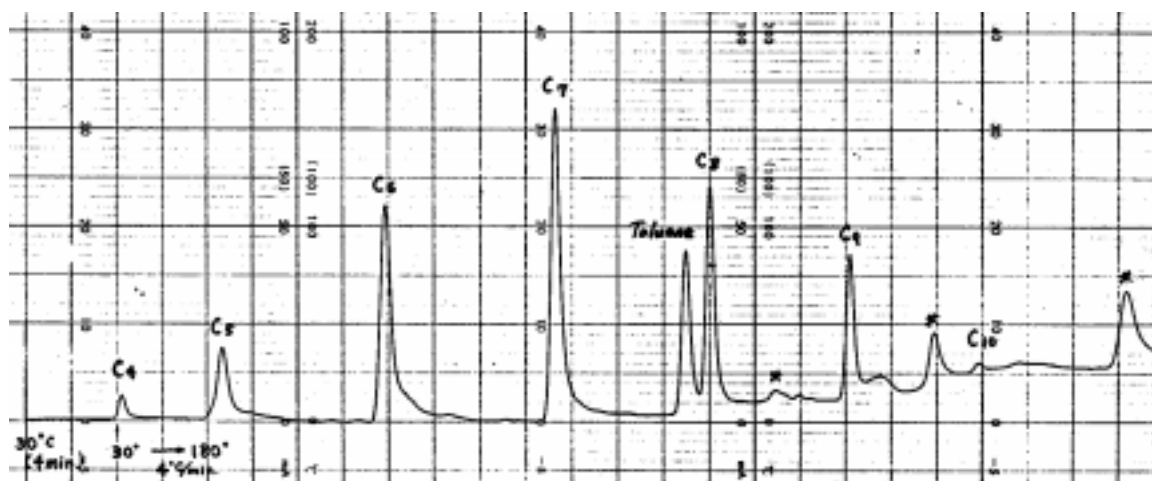
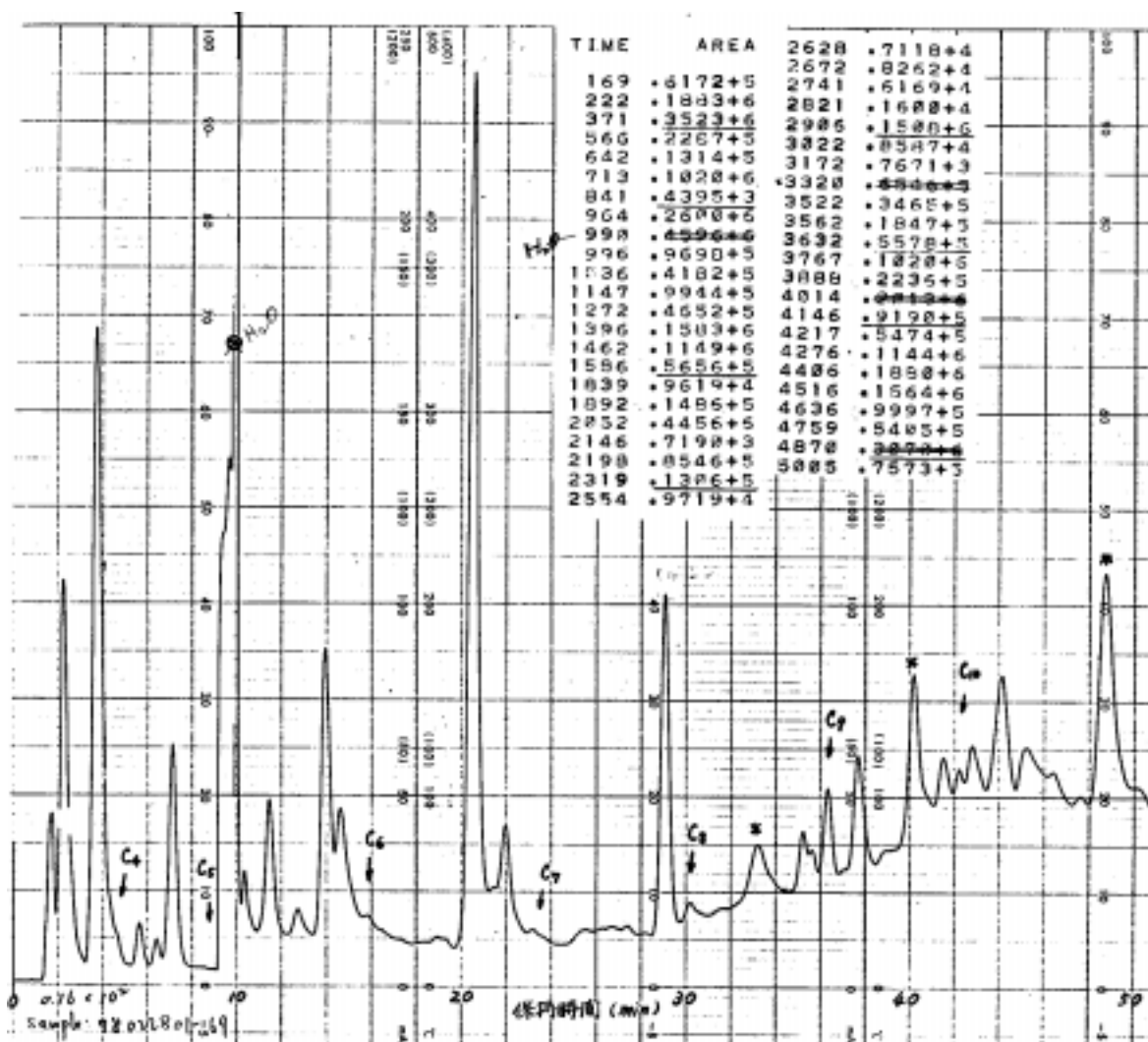
図 49 C₄ ~ C₁₀ 標品混合物

図 50 78022801-1 GC 試料管 AGL

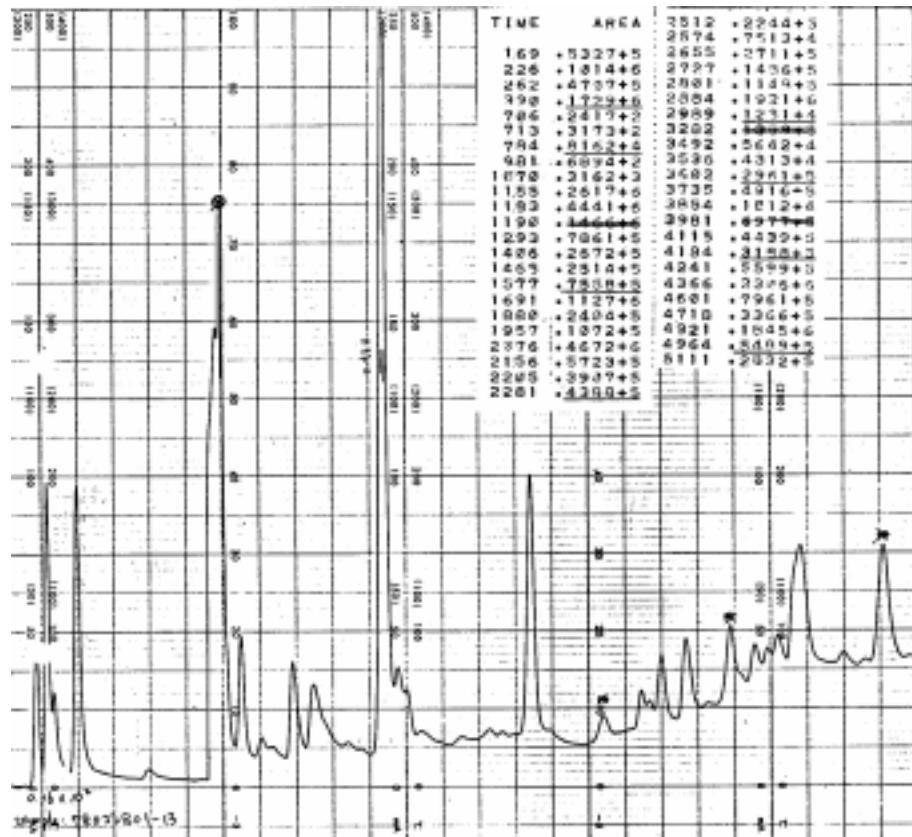


図 51 78022801-2 GC 試料管 AGL

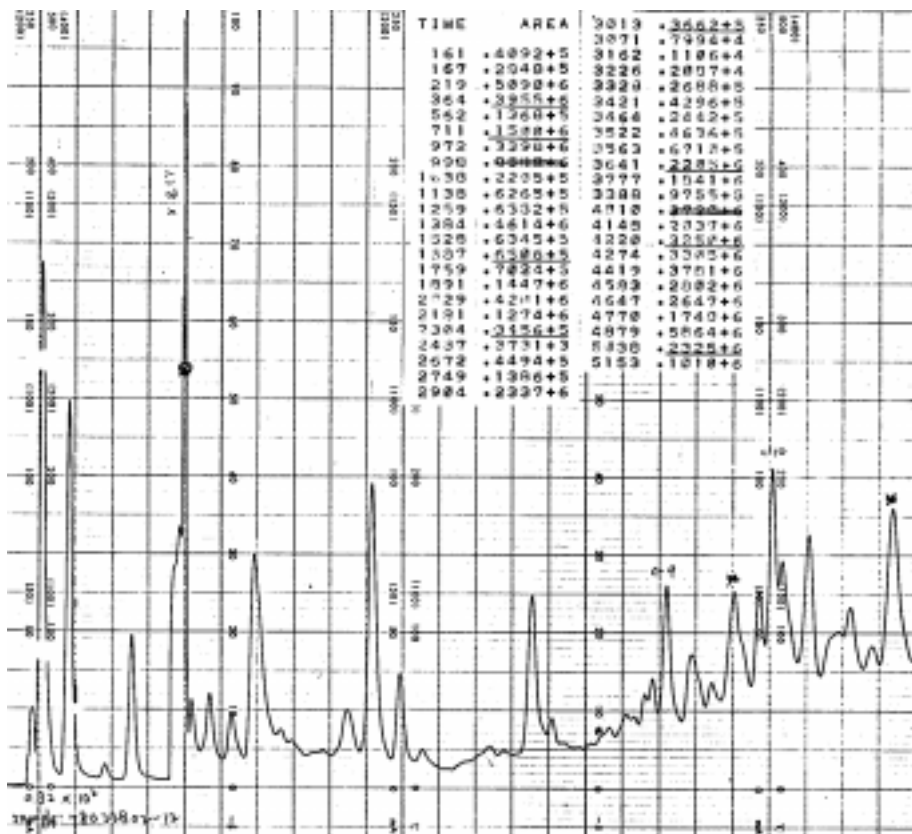


図 52 78022802-1 GC 試料管 AGL

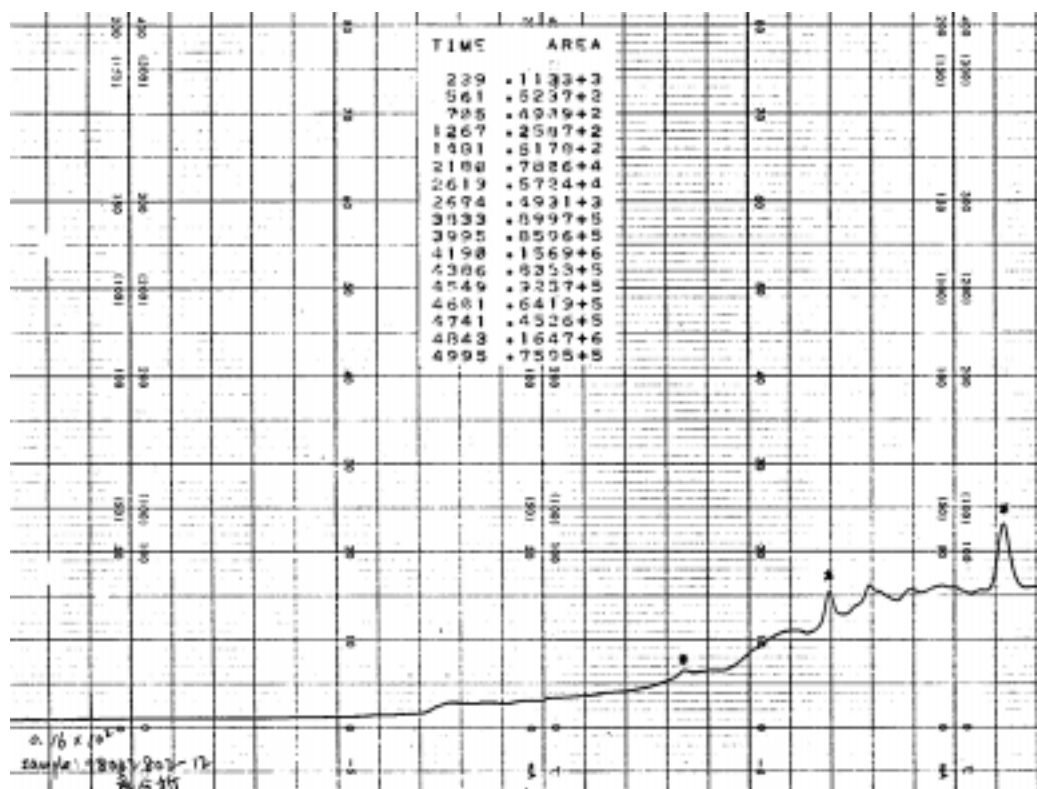


図 53 78022802-1 GC 試料管 再加熱 AGL

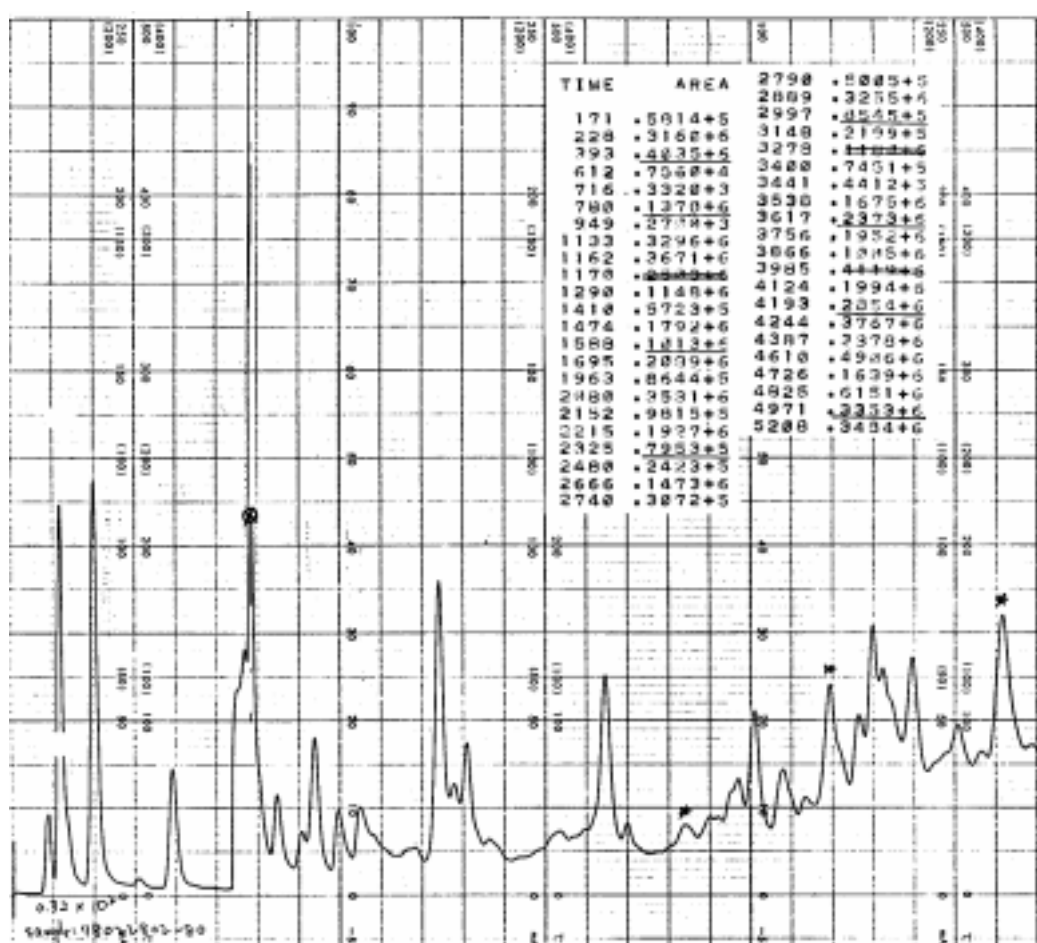


図 54 78022802-2 GC 試料管 AGL

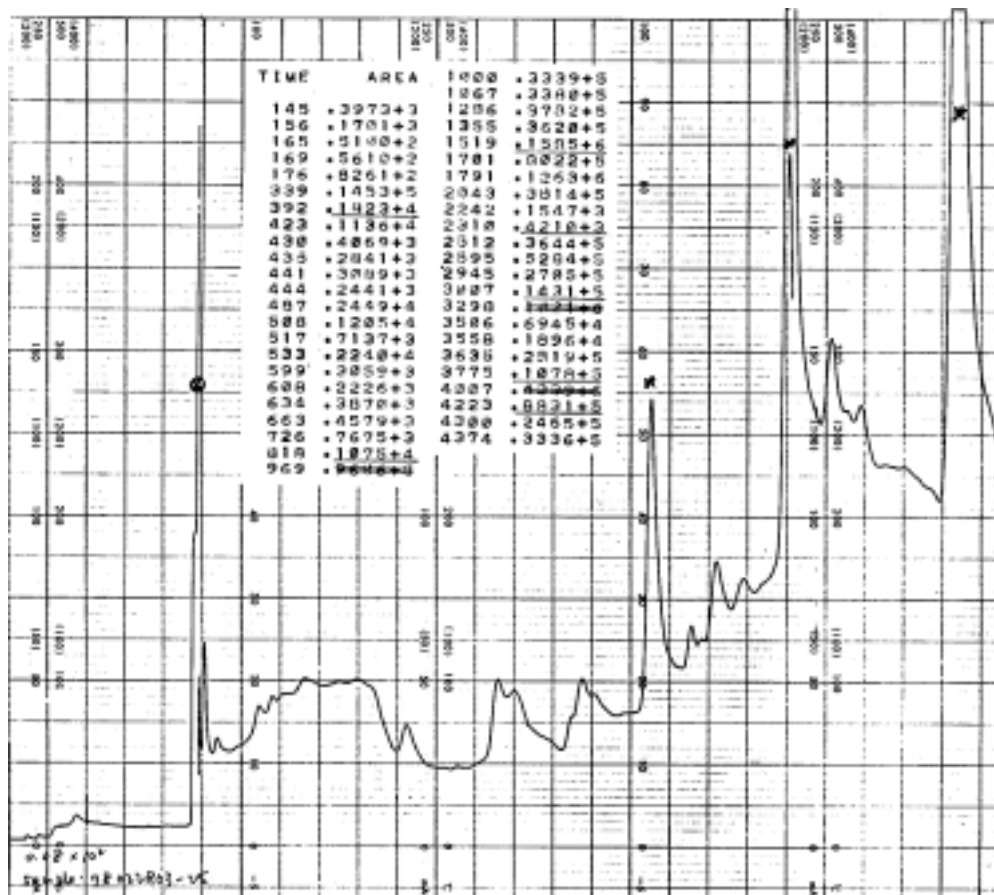


図55 78022803-1 GC 試料管 AGL

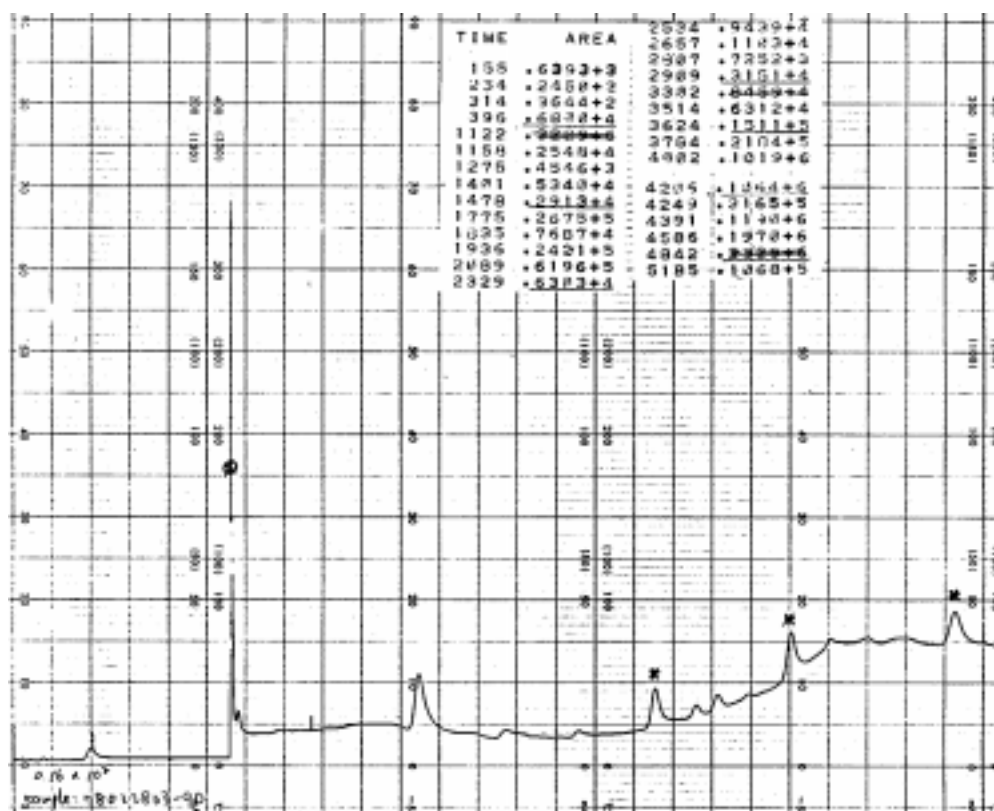


図56 78022803-2 GC 試料管 AGL

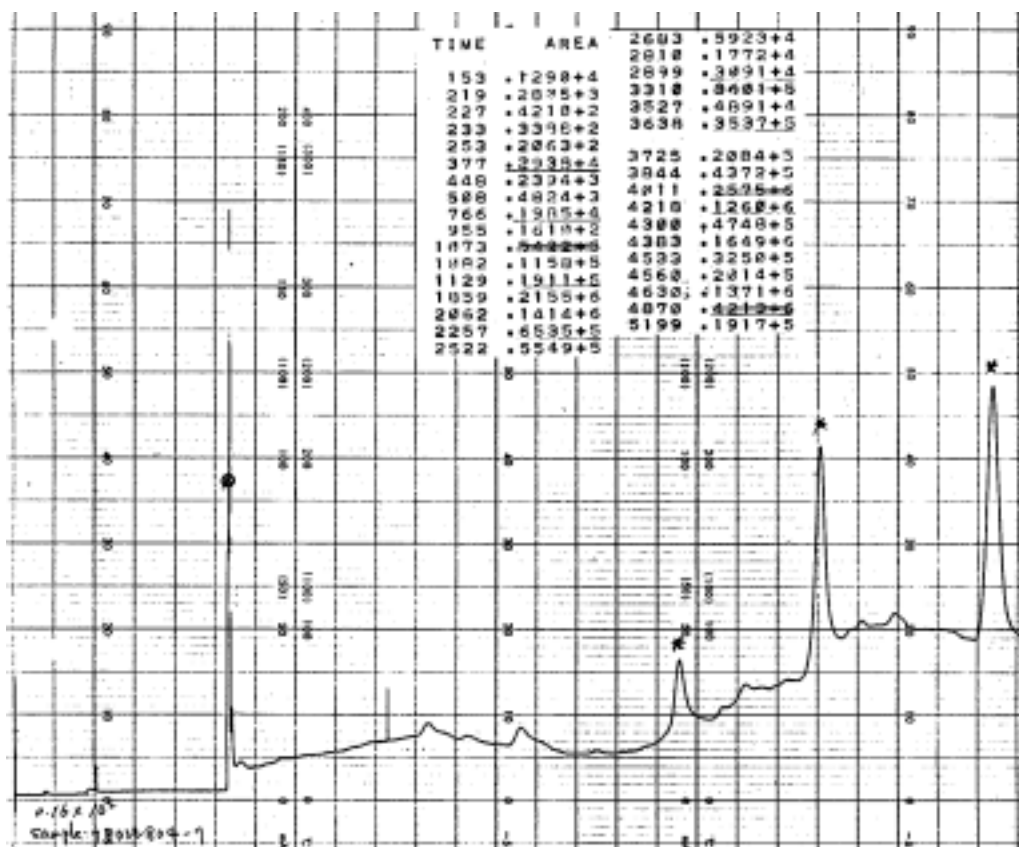


図 57 78022804-1 GC 試料管 AGL

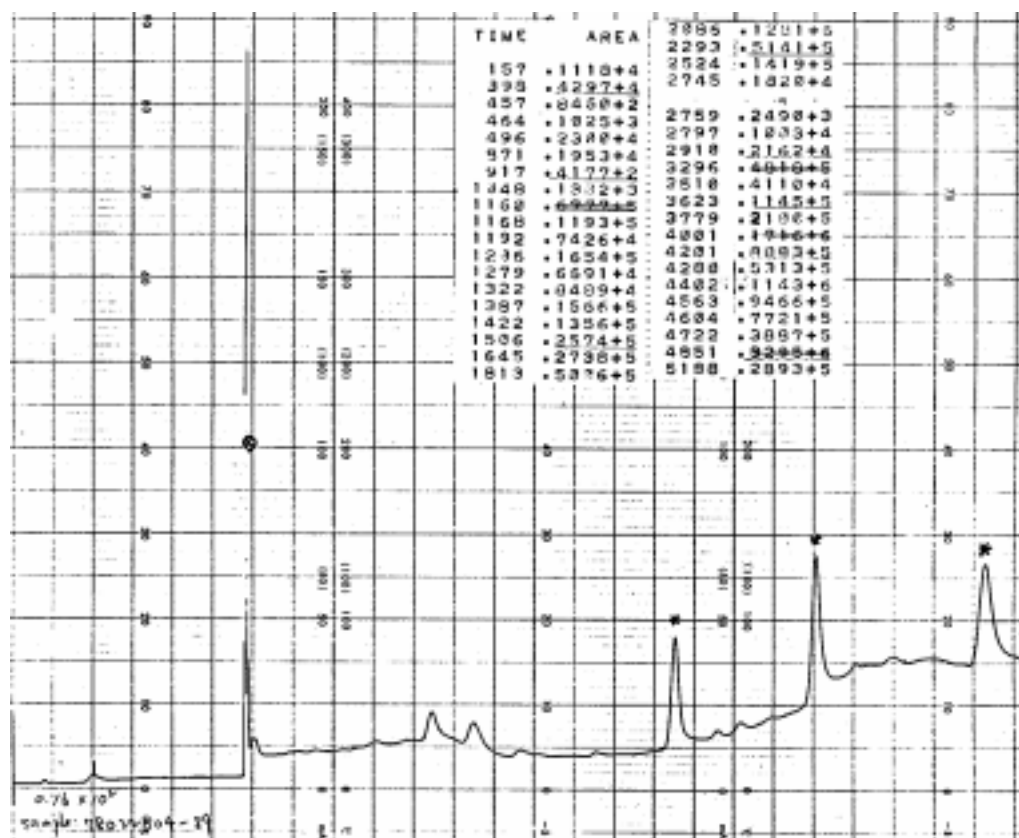


図 58 78022804-2 GC 試料管 AGL

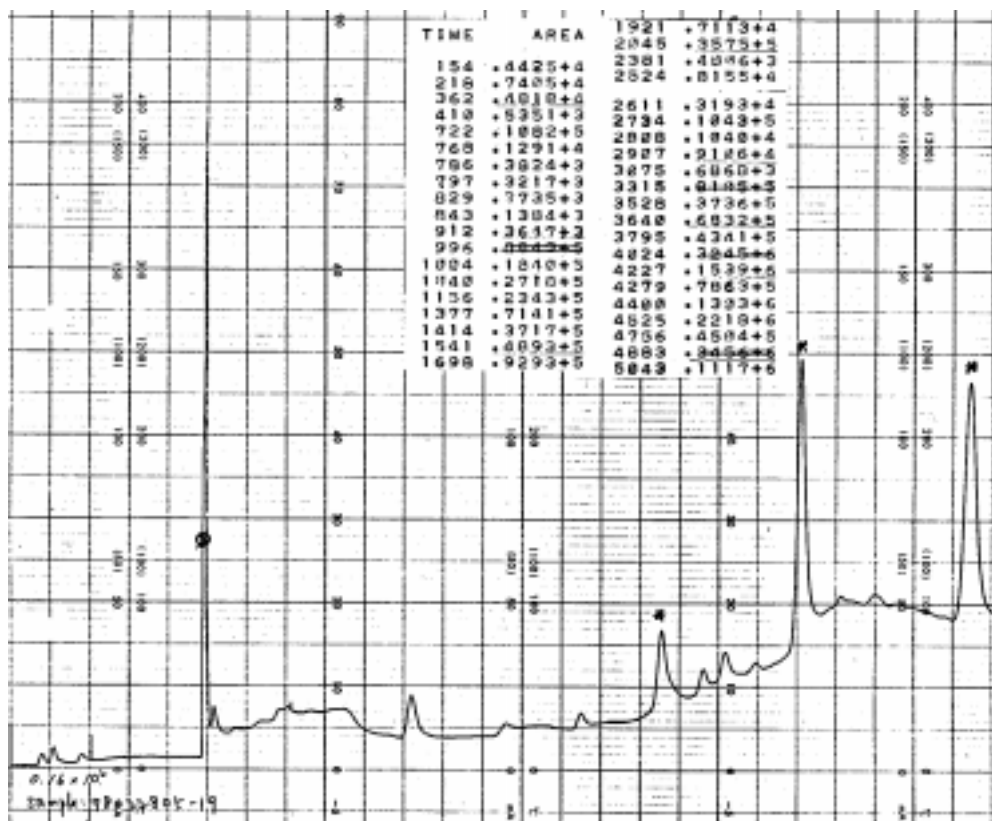


図 59 78022805-1 GC 試料管 AGL

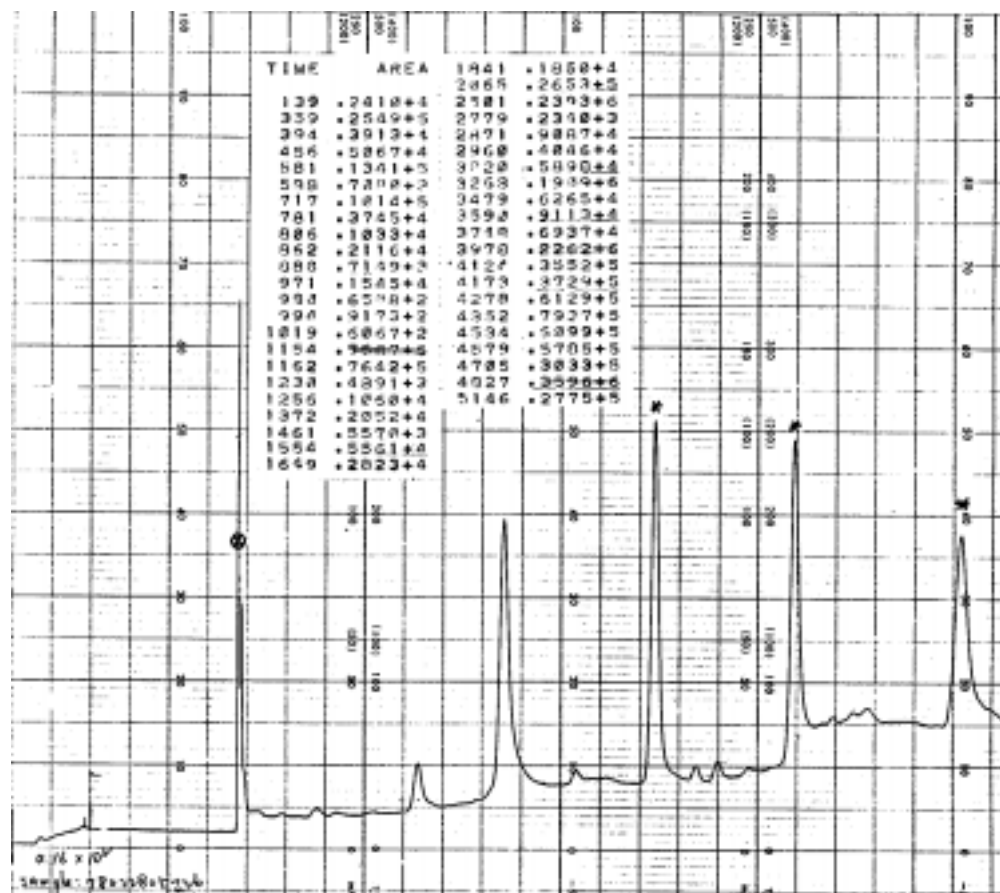


図 60 78022805-2 GC 試料管 AGL

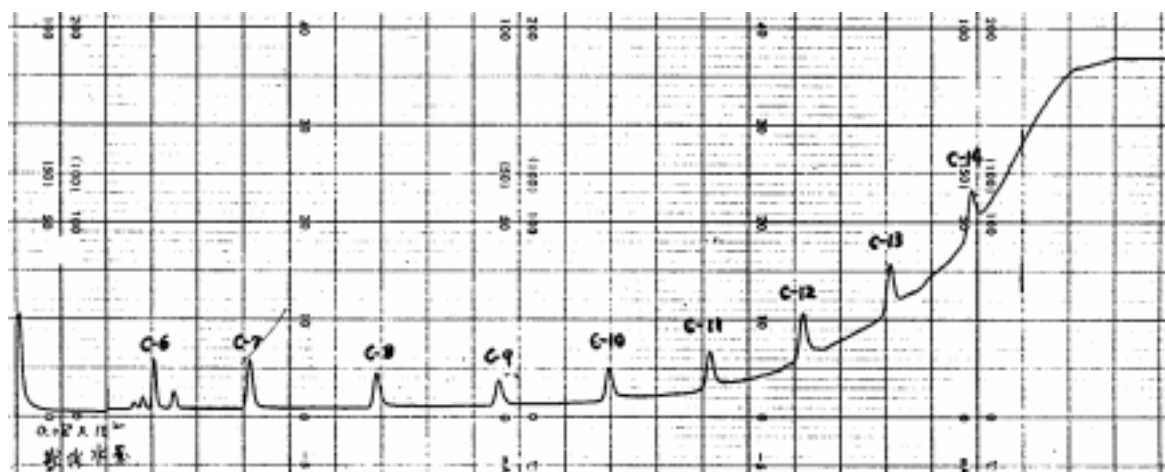
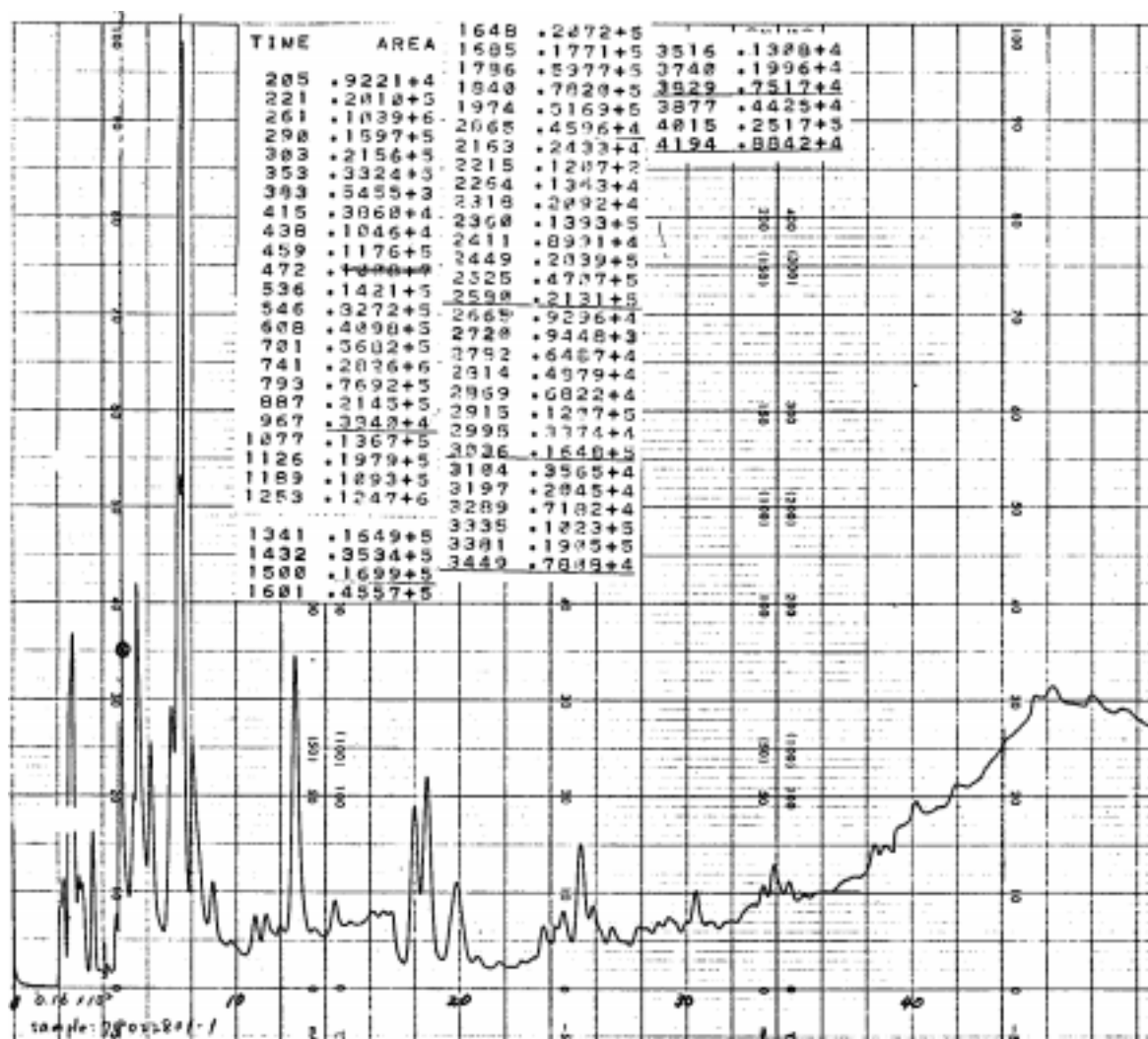
図 61 C₆ ~ C₁₄ 標品混合物

図 62 78022801-1 8 OV-101

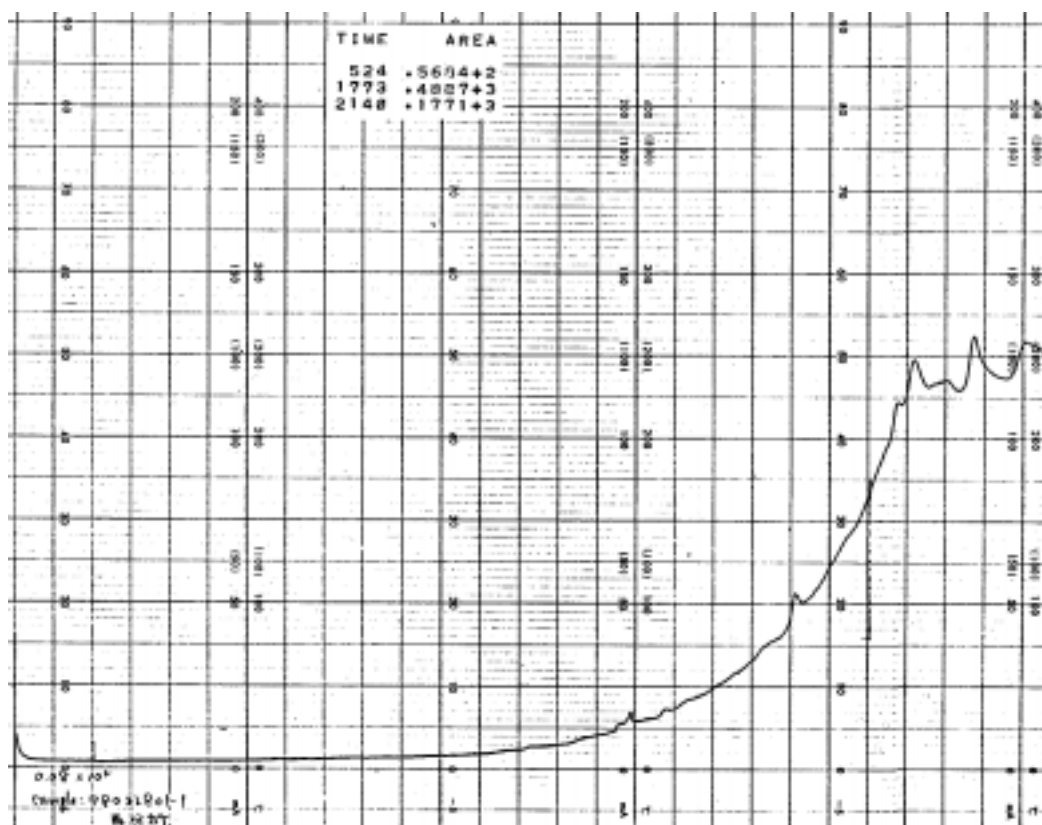


図 63 78022801-1 8 再加熱分析 OV・101

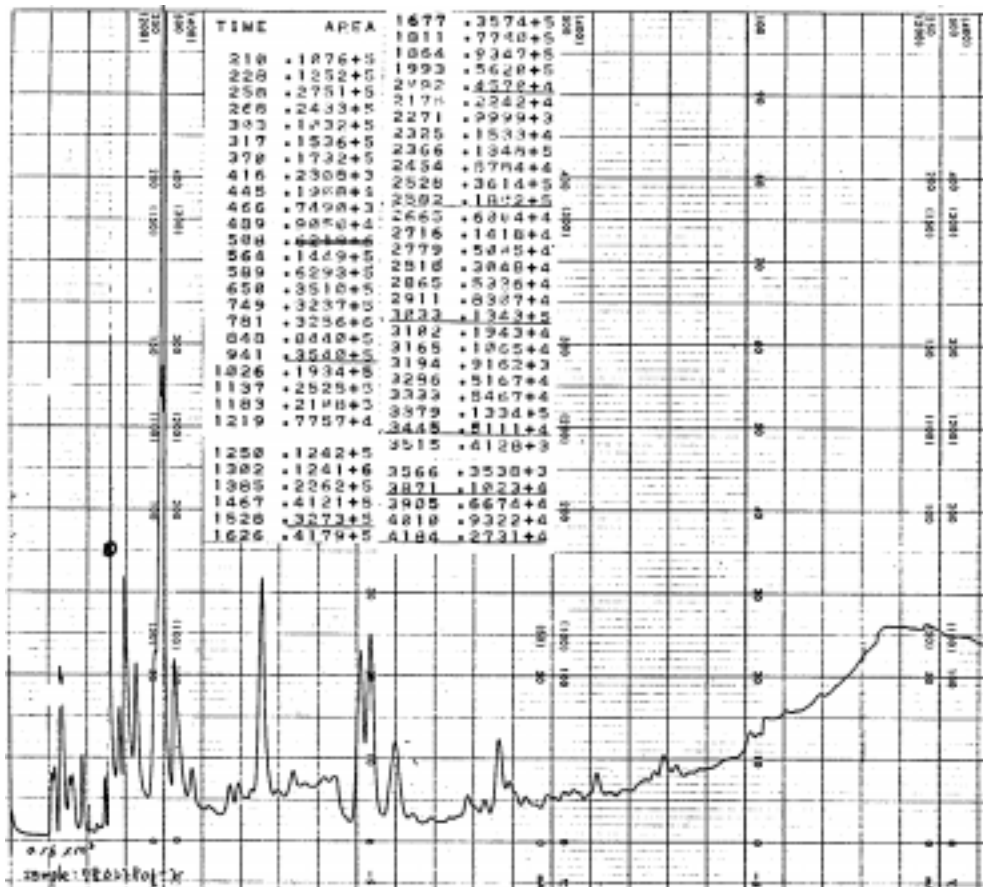


図 64 78022801-2 8 OV・101

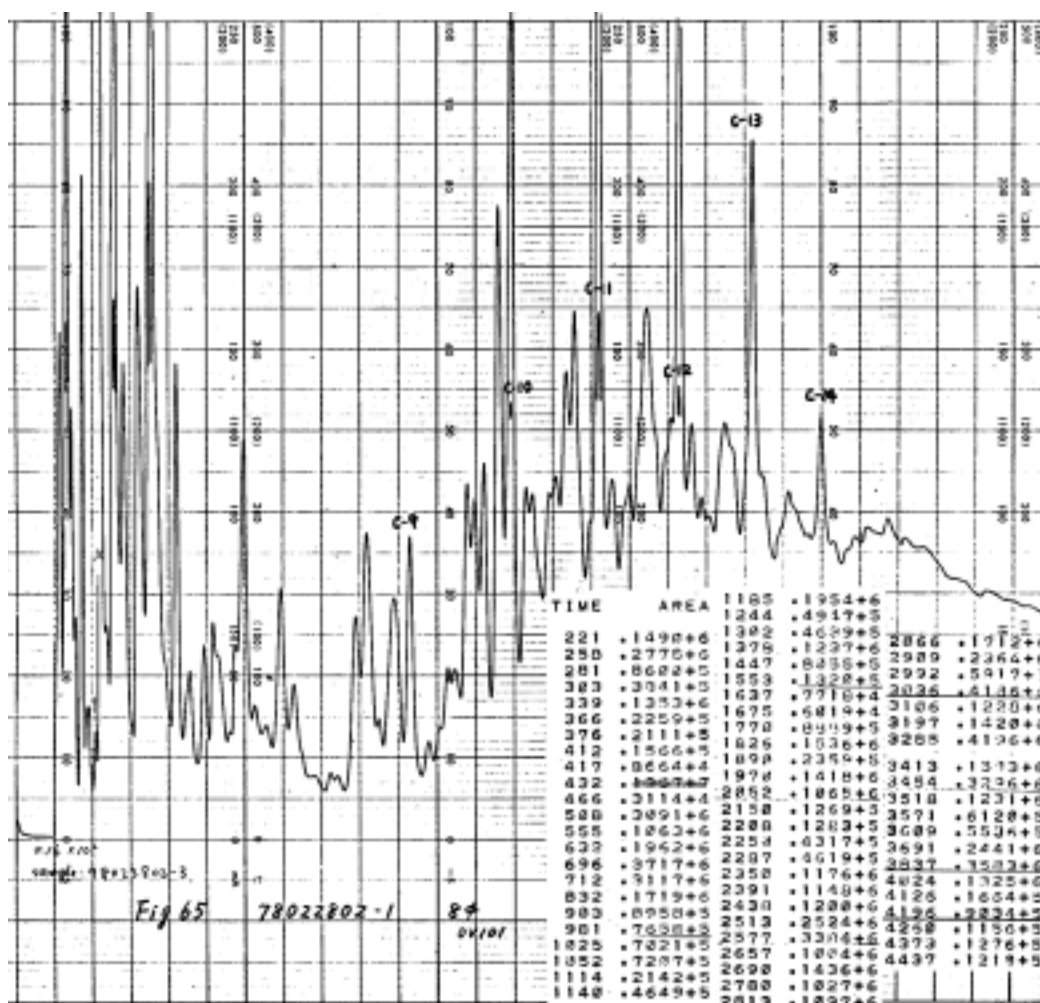


図 65 78022802-1 8 OV · 101

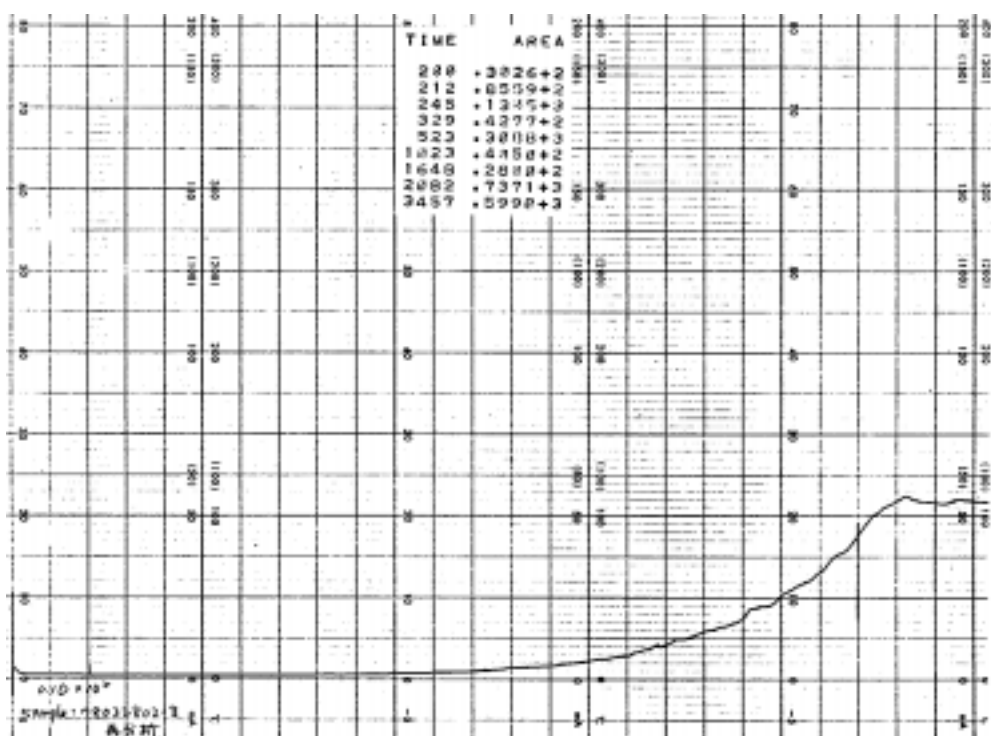


図 66 78022802-1 8 再加熱分析 OV · 101

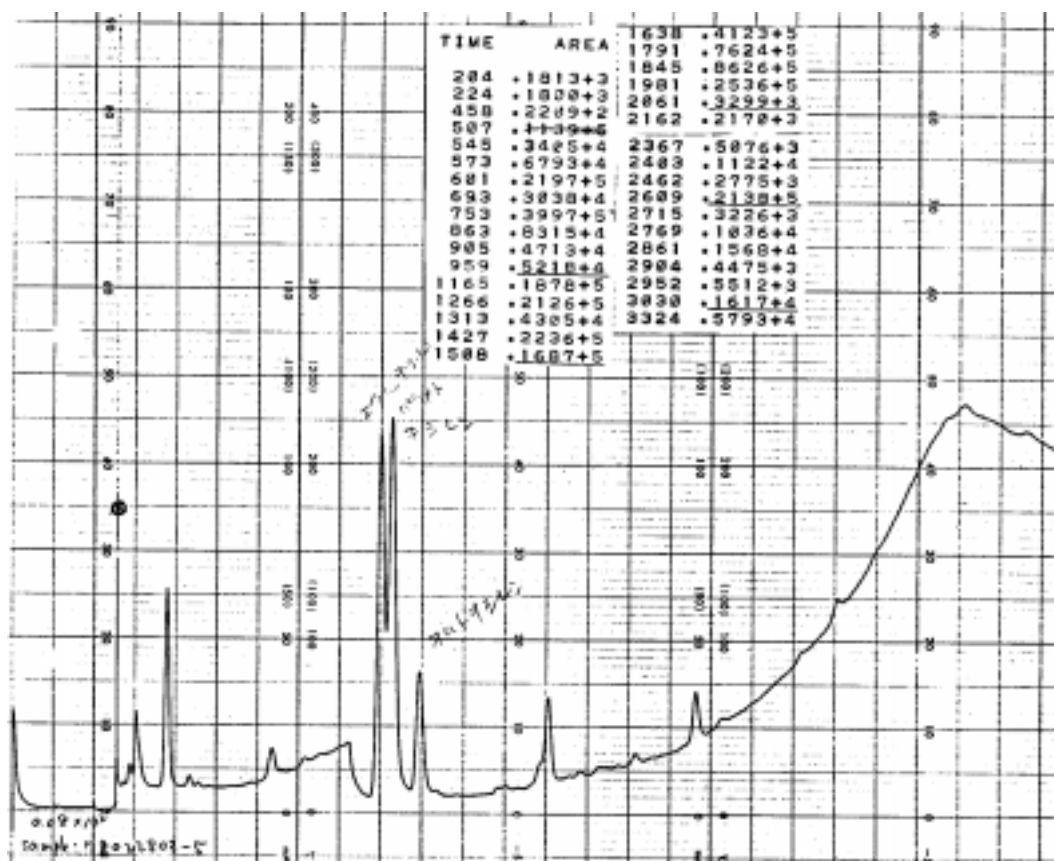


図 67 78022803-1 8 OV・101

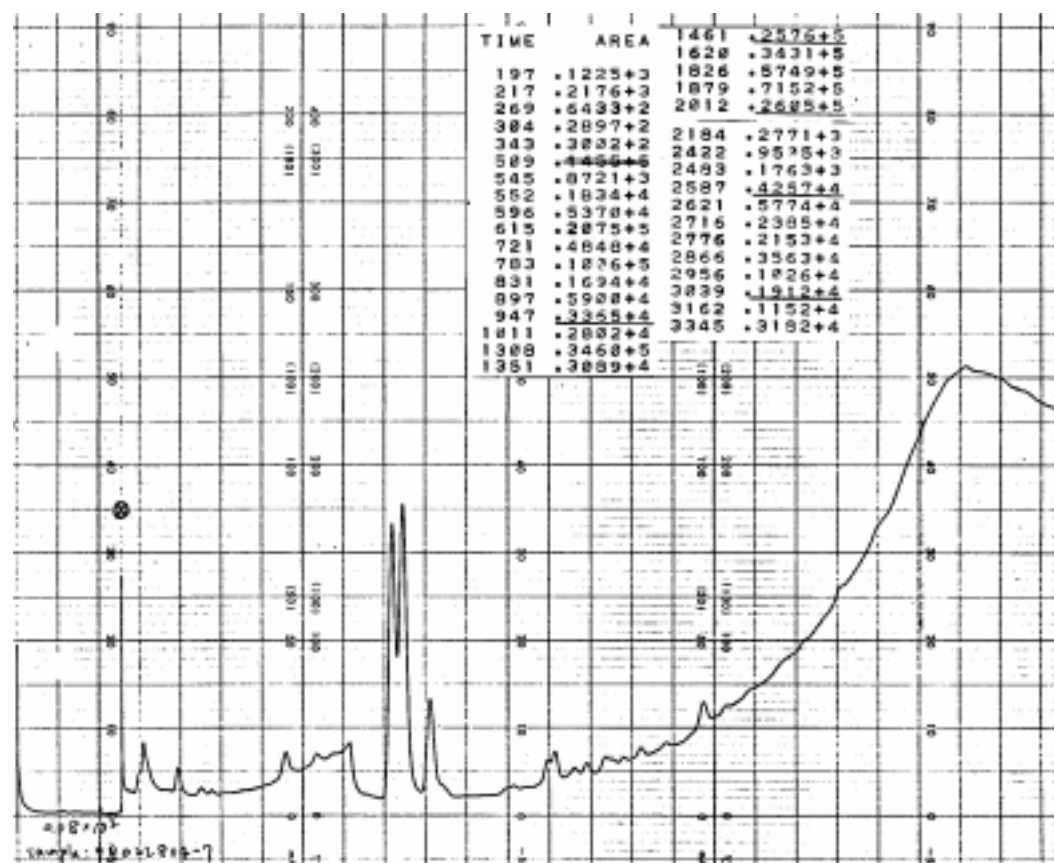


図 68 78022804-1 8 OV・101

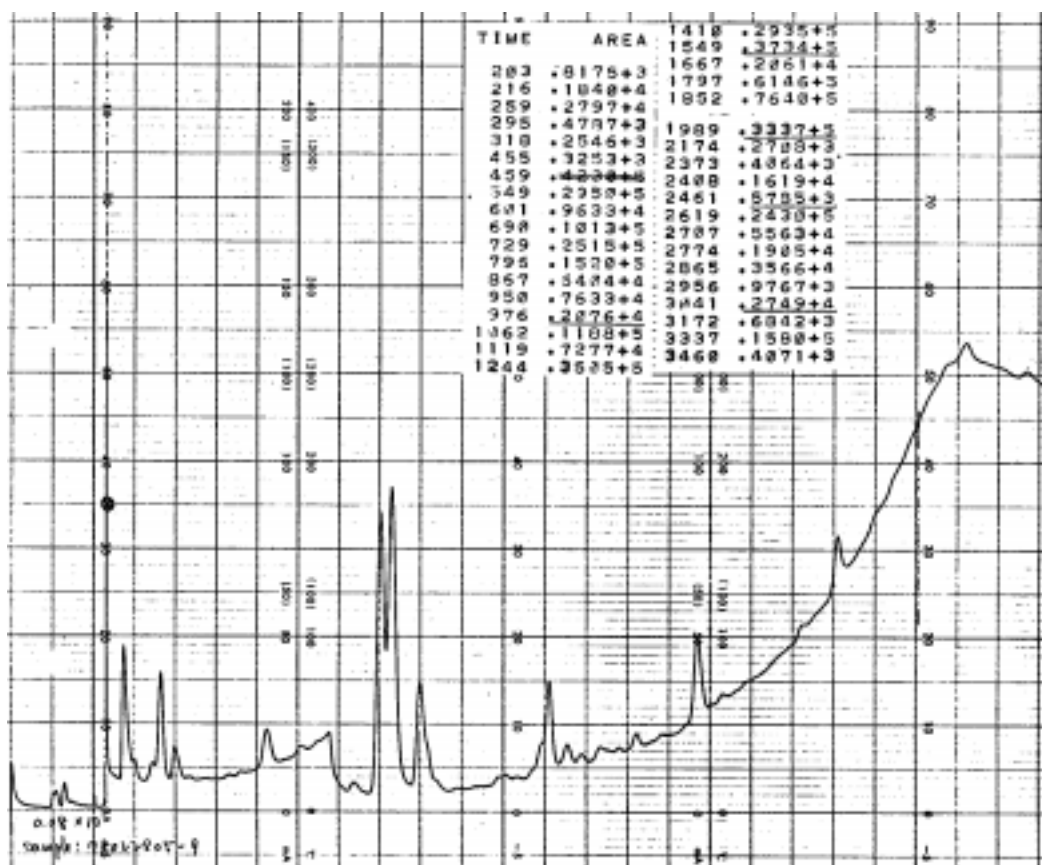


図 69 78022805-1 8 OV · 101

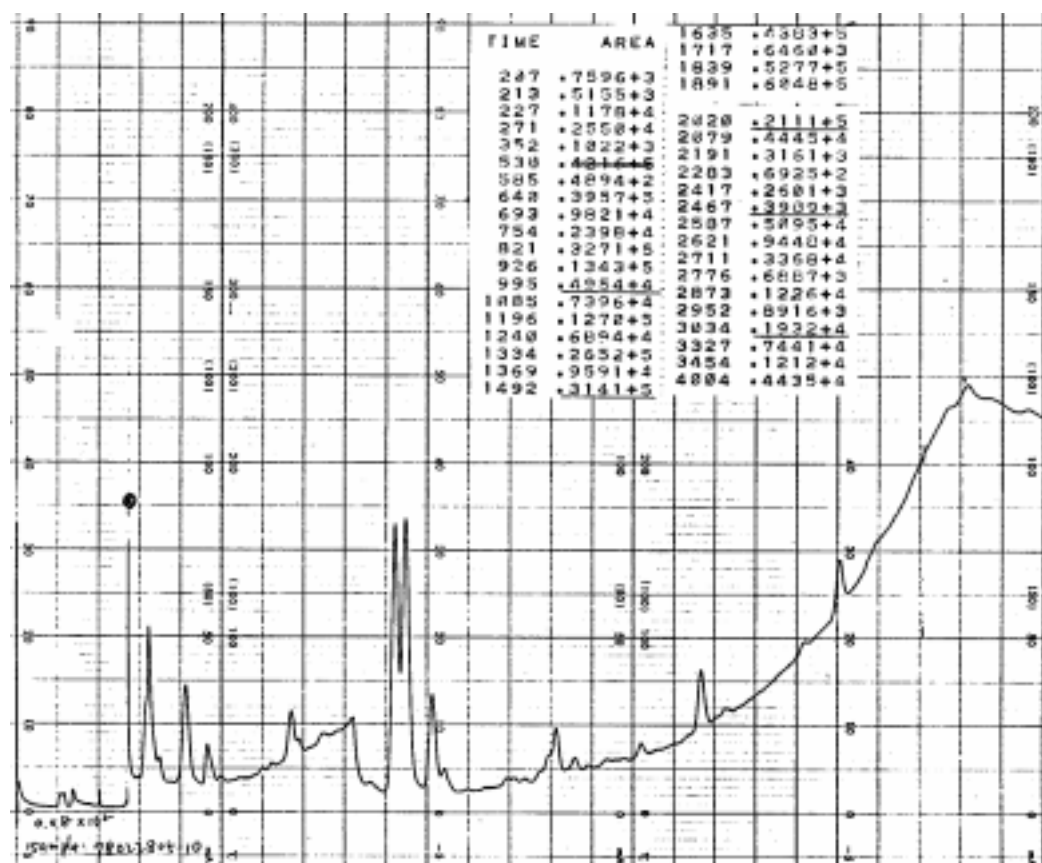


図 70 78022805-2 8 OV · 101

り、ベンゼン、トルエンのピークが大きいのはそのためと考えられる。

次に、 C_{14} までの炭化水素を分析する場合、直鎖炭化水素の保持値を示したのが図61である。図62～70に8 mmのU字形試料管に捕集した成分を分析した結果を、図71～81に6 mmの試料管での測定結果を示す。また、これらの定量結果はすべて表5にまとめた。

図62において保持値4.72 minに鋭いピークが現れているが、これも水分に由来する。また、水分の影響は図67で顕著に示される。すなわち水分が出ている間、ベースラインが上部ヘドリフトする。水分が出終わった時、ベースラインは元に戻る。この結果は、GC試料管に水40 μ を加えて得られた結果(図83)をみれば理解できる。ベースラインのドリフトのために $C_6 \sim C_8$ の定量精度は低下する。

8 mmの試料管では共通して17.9～19.8 minに大きなピークが検出される。6 mmでは検出されないので、何らかの汚染(キシレンと推定している)によるものと推定される。

図63は、図62で分析した試料管を再度分析したもので、一度の加熱追出しで定量的に分析されていることを示す。試料78022802では $C_9 \sim C_{14}$ に規則的なパターンが現れ、

Jet A-1(図82)と比較すると良く一致する。このことは燃焼器入口空気温度が低い場合の燃焼では、燃料そのものが一部燃えないで排気に含まれることを示している。また、燃焼の完全な条件での試料78022803と78022804では高沸成分はほとんど検出されなかった。Jet A-1未燃焼成分が試料中に含まれていれば、Jet A-1で検量線を求めておいた方が定量の信頼性が高いと考えられる。Jet A-1で検量すると(図84～86)純粋成分で検量した場合に比べ面積補正係数が1.65倍になることがわかった。成分数が多い物質のピーク面積測定では、ベースラインのひき方にも問題があって、少な目に定量されていることがわかった。従って、定量精度を向上させるためには、むしろ分離を犠牲にした方が好ましい結果が得られるかもしれない。

表5の定量結果から、水分の影響による $C_6 \sim C_7$ 成分の定量性が悪いので明確にはいえないが、THC値と炭化水素量とは相関性はある。試料管8 mmと6 mmでは、全般的に6 mmの値が低い。(約1/2)原因は不明であるが、6 mm試料管では試料排気中の水分が多いと、氷ができて流路をふさぎ、試料ガスが吸引できなくなったことも否定できない。その点、8 mmの方が有利といえる。従って、ここでは8 mmのデータの方が信頼性

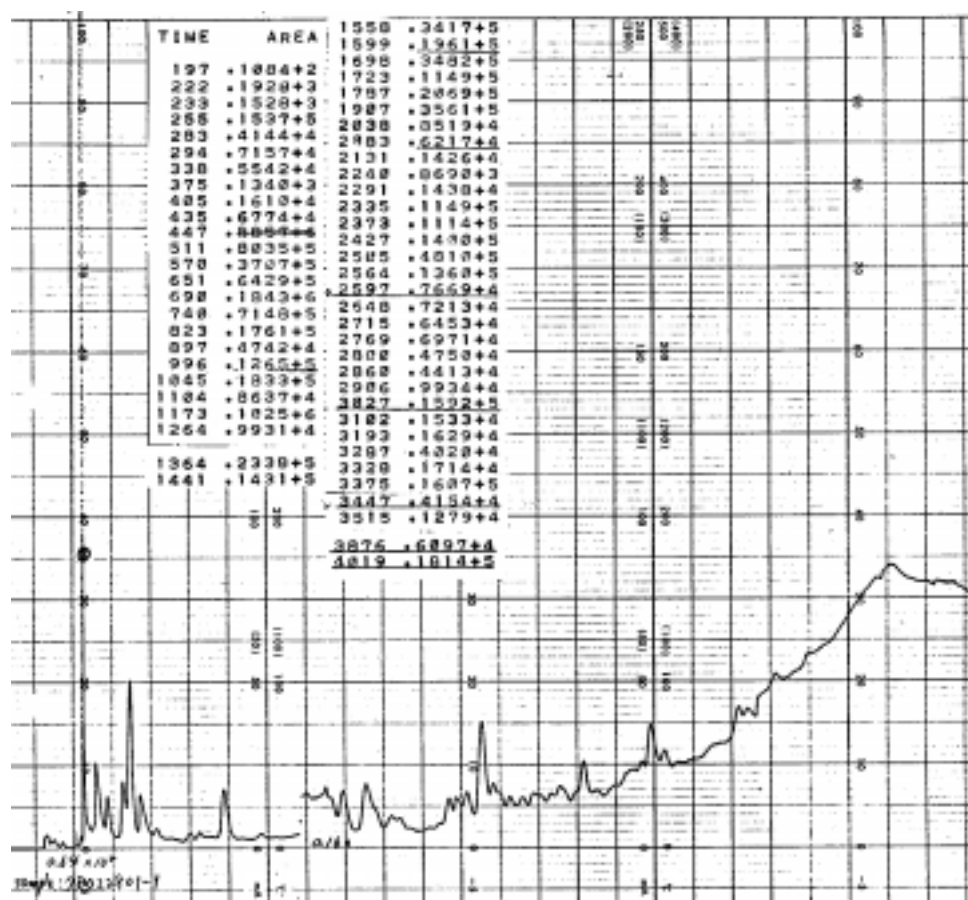


図71 78022801-1 6 OV・101

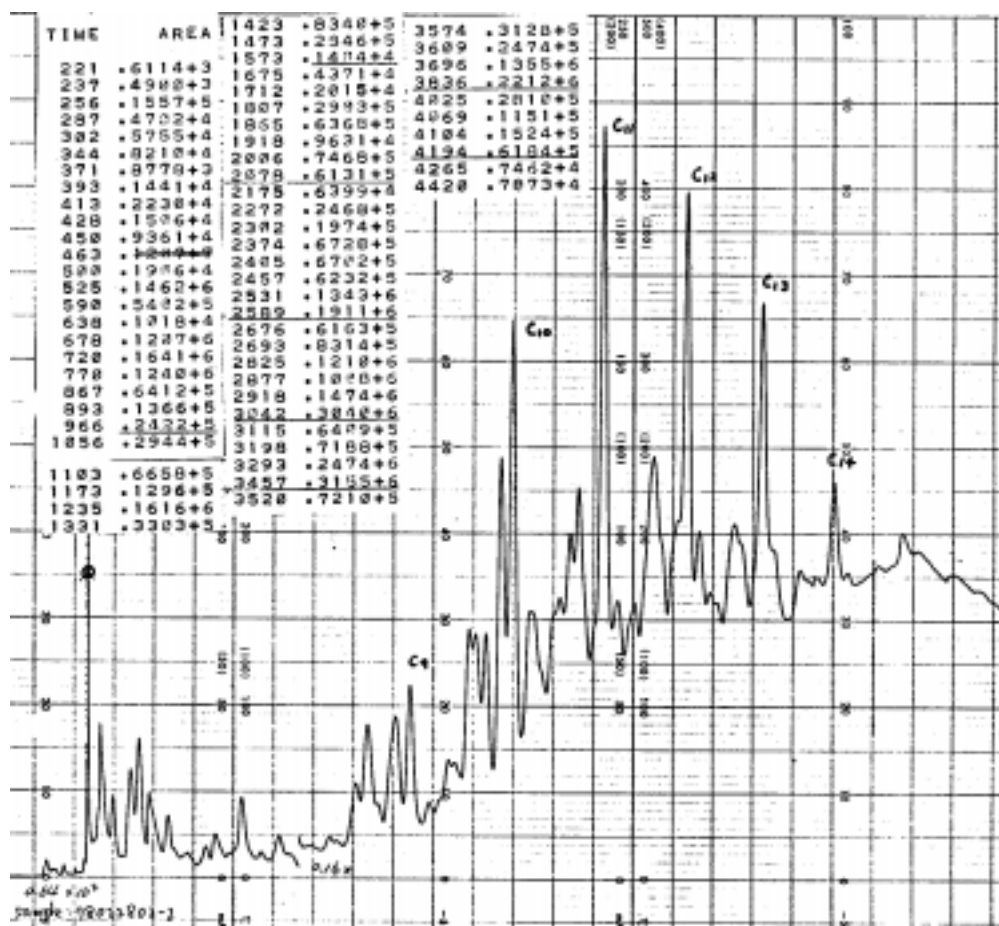


図 72 78022802-1 6 OV・101

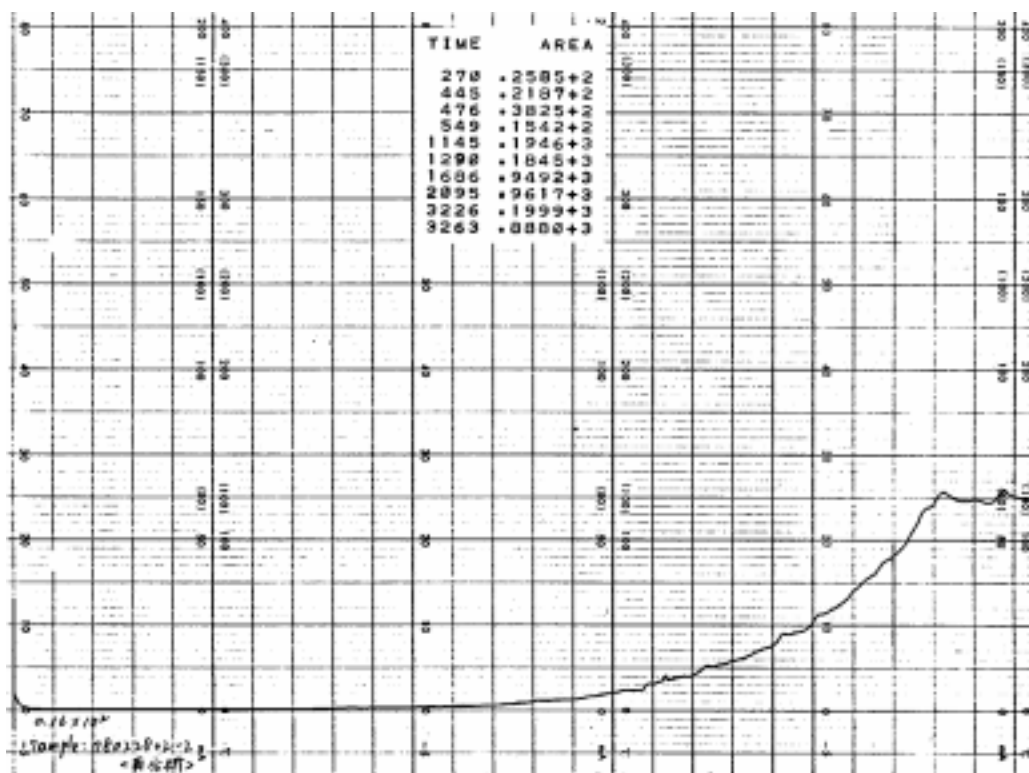


図 73 78022802-1 6 再加熱分析 OV・101

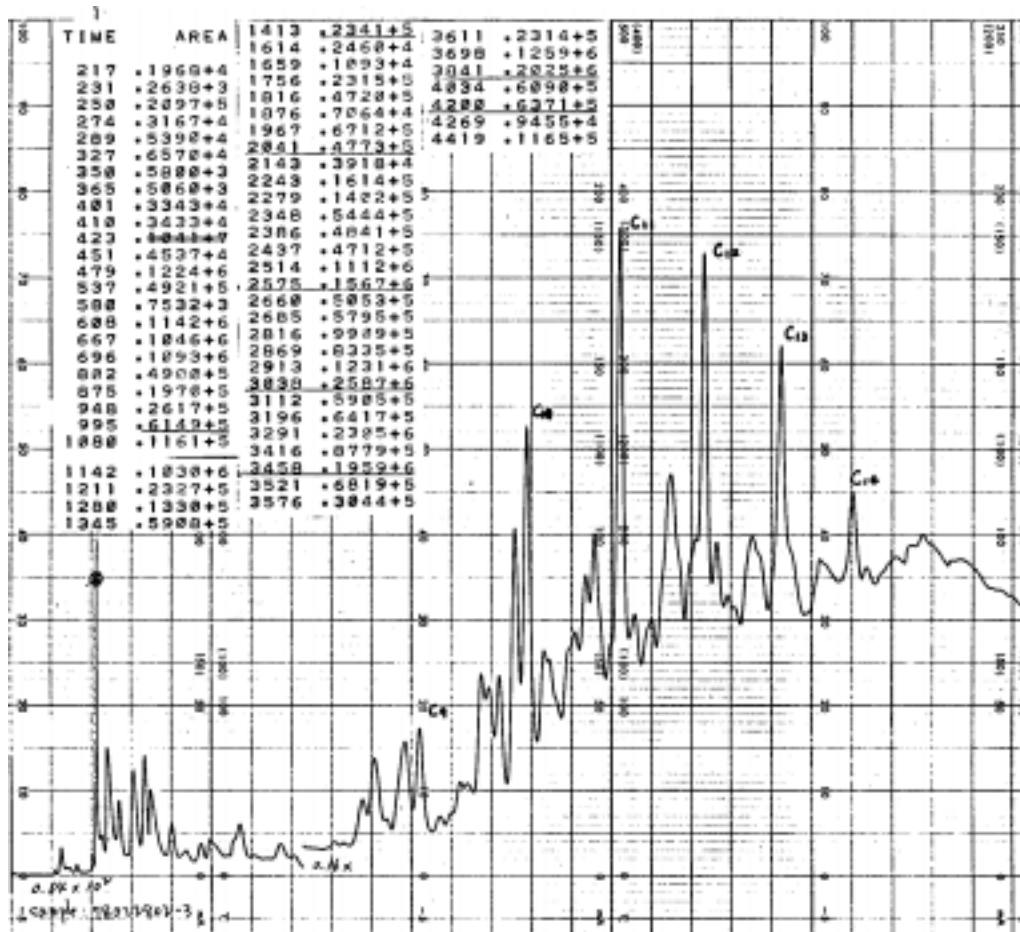


図 74 78022802-2 6 OV・101

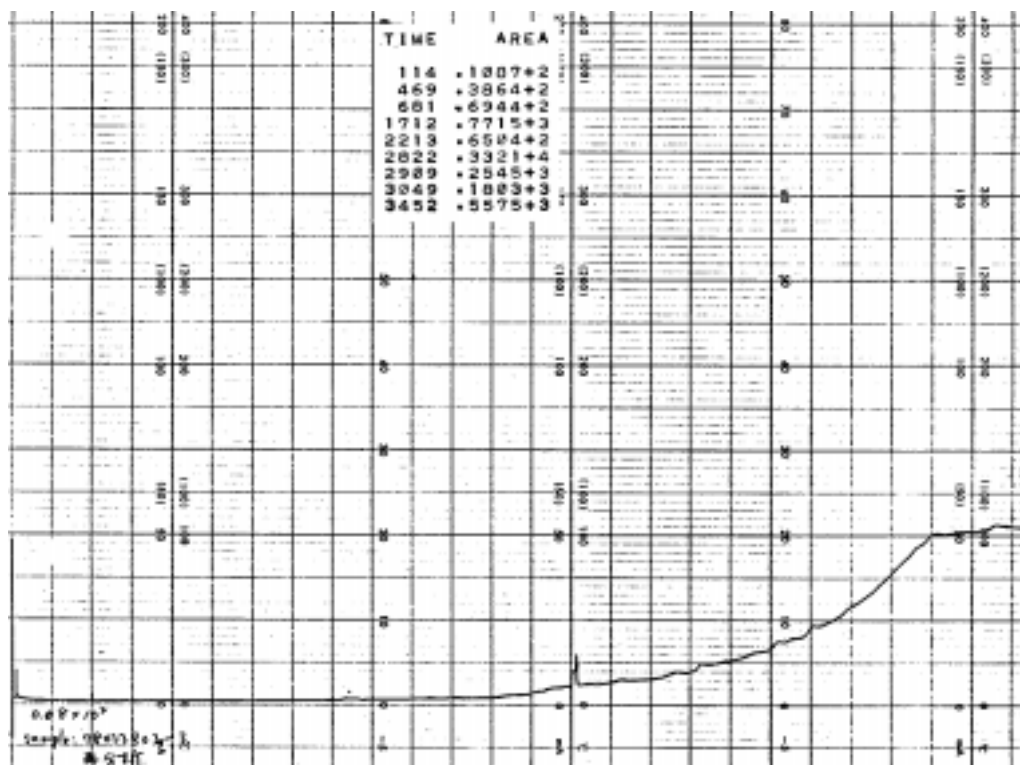


図 75 78022802-2 6 OV・101 再加熱分析

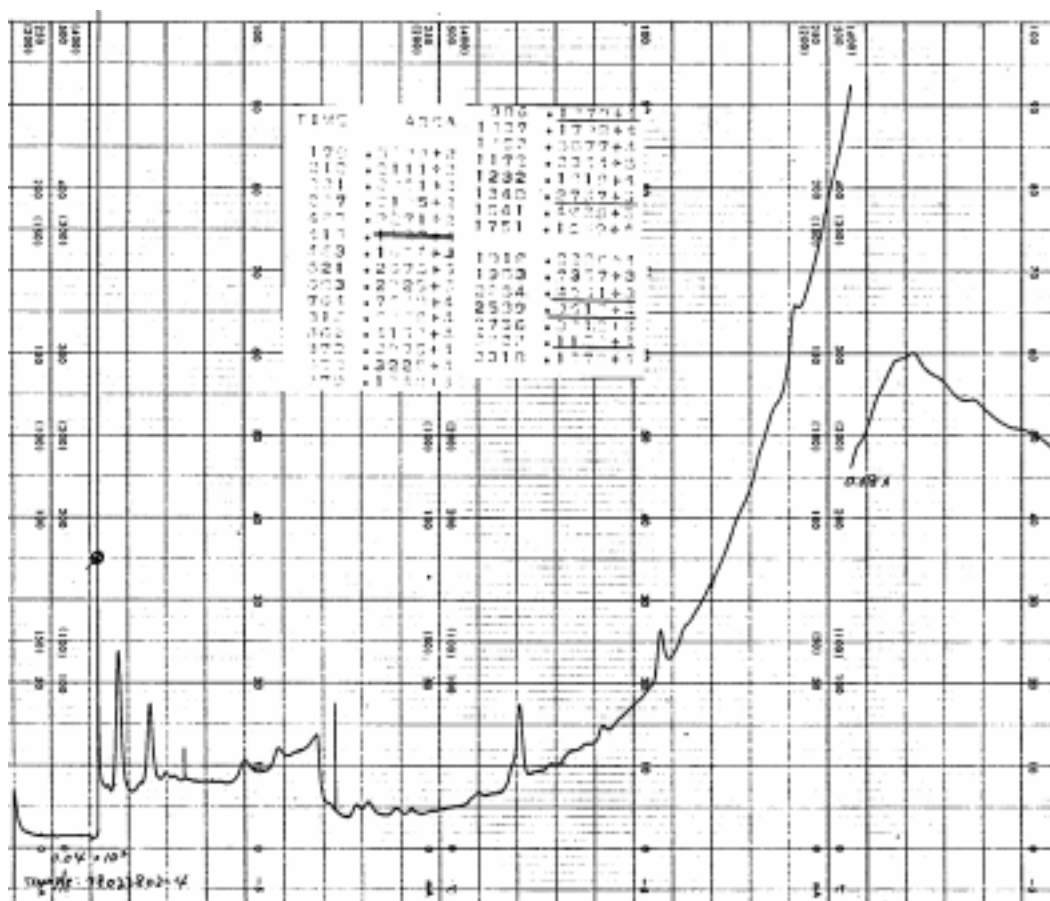


図 76 78022803-1 6 OV-101

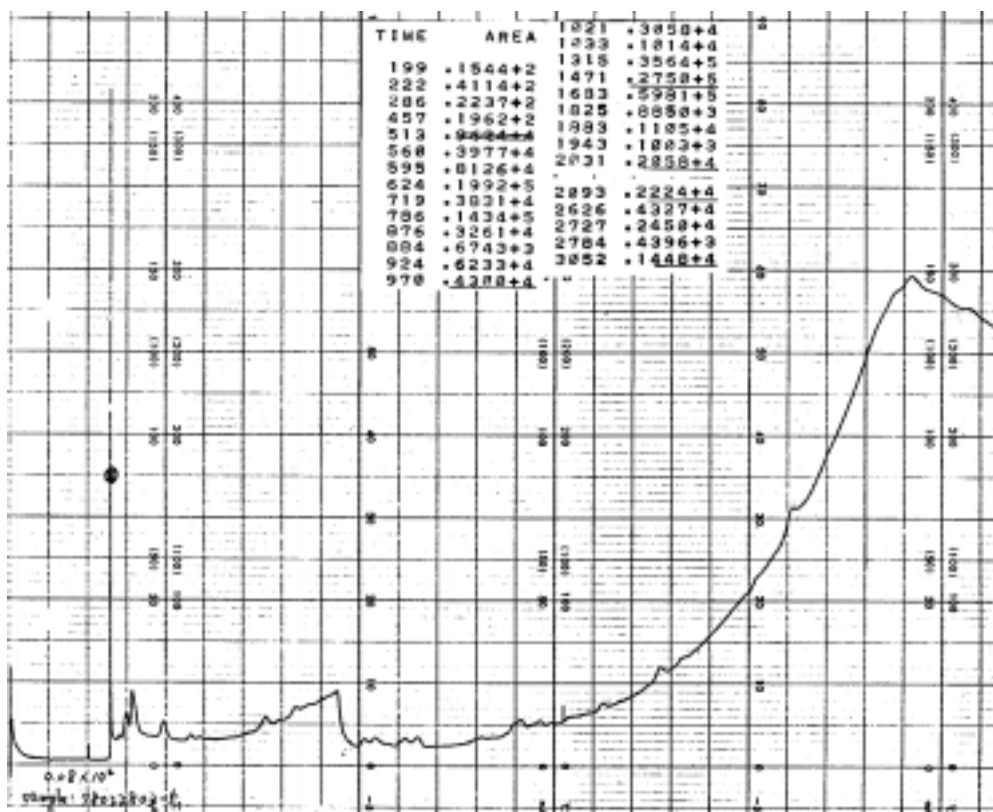


図 77 78022803-2 6 OV-101

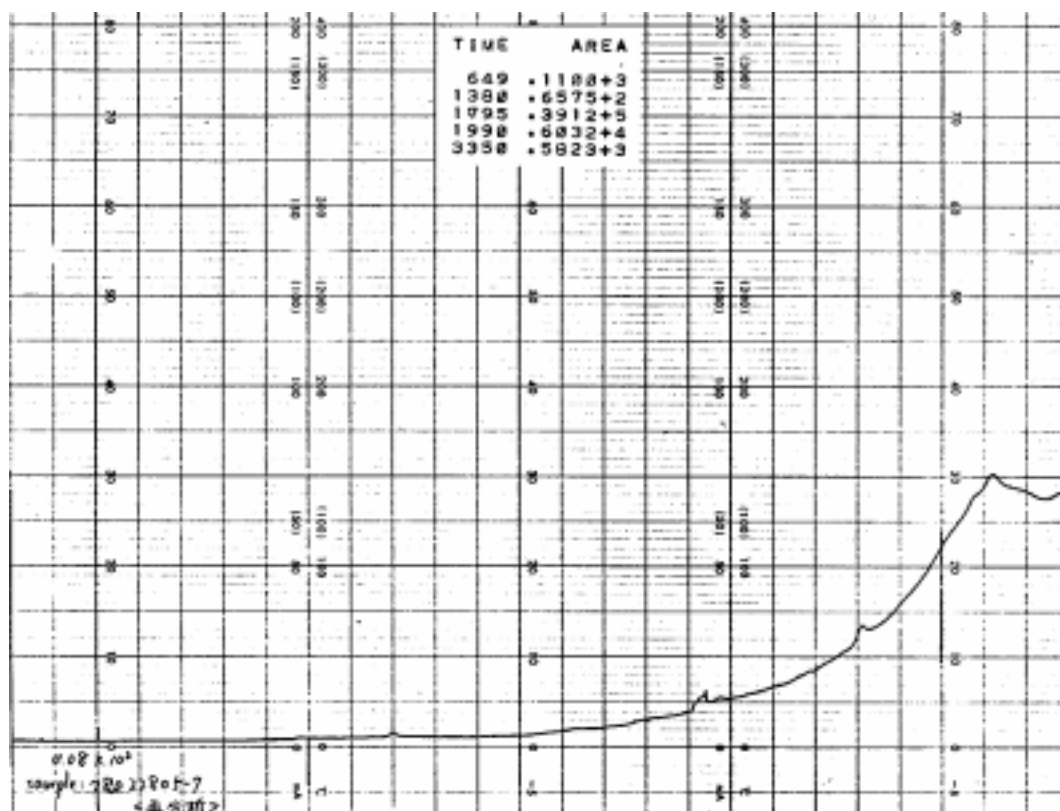


図 80 78022805-1 6 再加熱分析 OV · 101

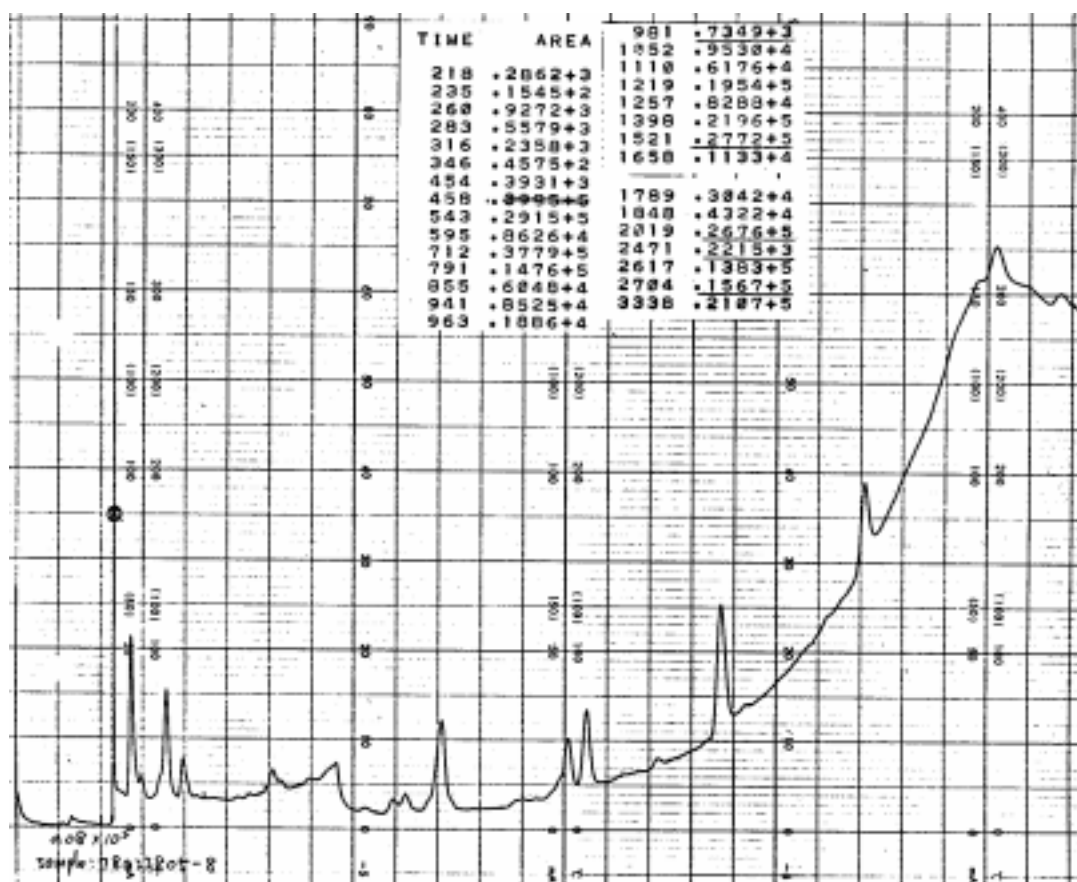


図 81 78022805-2 6 OV · 101

表 5 排ガス中C₄～C₁₄炭化水素の分析 (ppm)

・ tr : trace 5 ～10 ppb

・ H₂Oの留出によりピーク面積を正確に測定することが困難，特に低濃度で影響が大きい。

炭化水素	保持値（分）		78022801						78022802						78022803						78022804						78022805					
			AGLカラム		OV101カラム		GC試料管		GC試料管		GC試料管		GC試料管		GC試料管		GC試料管		GC試料管		GC試料管		GC試料管		GC試料管		GC試料管		GC試料管			
	3 m	4 m	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2		
C-4	4.0		1.91	1.19			3.09	2.47			0.05	0.02			0.01	0.02			0.05	0.10												
C-5	9.0		0.35	0.02			0.42	0.37			0.03	-			0.01	0.01			0.19*	0.14*			0.04	0.09								
C-6	16.0		1.84*	1.77*	1.62*	2.59*	1.04*			4.85*	1.56*	1.44*			0.07*	0.23*			0.11*	0.18*	0.47*	0.19*			0.23*	0.22*	0.22*	0.22*	0.22*	0.22*		
C-7	23.5	10.0	1.02*	1.35*			1.42*	1.82*			0.44*	0.23*			0.90*	0.46*					0.24*	0.06*										
C-8	30.0	16.0	0.28	0.43	0.37	0.47	0.36	0.51	1.02	1.11	0.64	0.33	0.20	0.02	0.13*	0.10*	0.10*	0.10*	0.10*	0.14*	0.05	0.40	0.18*	0.14*	0.13*	0.14*	0.14*	0.14*	0.14*	0.14*		
C-9	36.5	21.0	0.19	0.06	0.38	0.43	0.16	0.69	0.86	0.72	0.33	0.27	0.08	0.03	0.31	0.06	0.09	0.02	0.26	0.01	0.17	0.02	0.24	0.24	0.06	0.04						
C-10	42.0	26.0	0.31	0.18	0.14	0.10	0.13	1.15	1.10	1.29	0.70	0.55	0.12	0.18	0.03	0.01	tr	0.16	0.01	tr	0.28	0.11	tr	0.01	tr	tr	tr	tr	tr	tr		
C-11		30.5			0.07	0.04	0.06			1.48	0.89	0.74			0.01		tr	0.01		0.01			0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03		
C-12		34.5			0.06	0.03	0.03			1.16	0.70	0.64			0.01		tr	-					0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		
C-13		38.5			0.01	tr	0.01			0.80	0.47	0.43			-	-	-		-	-			-	-	-	-	-	-	-	-		
C-14		42.0			0.03	0.01	0.01			0.21	0.11	0.11			-	-	-		-	-			-	-	-	-	-	-	-	-		

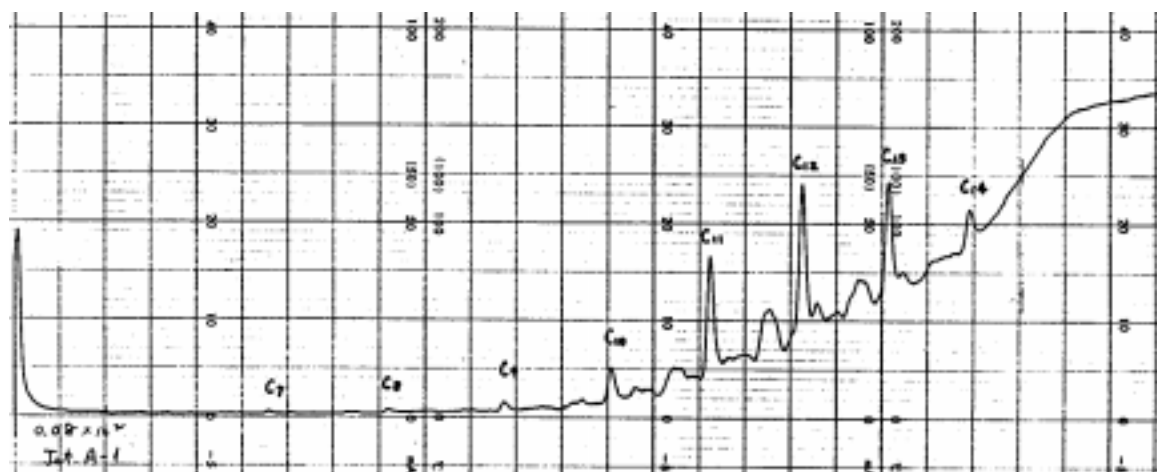
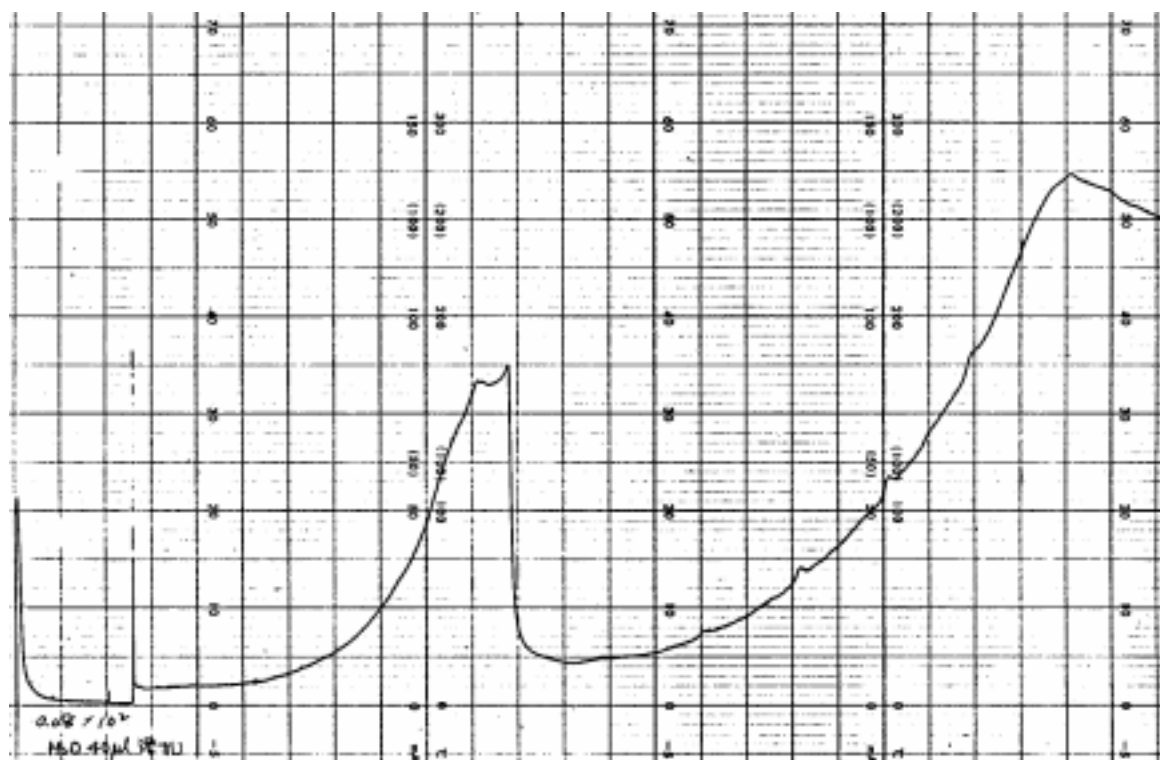


図 82 Jet A-1

図 83 H₂O 40 μ のクロマトグラム

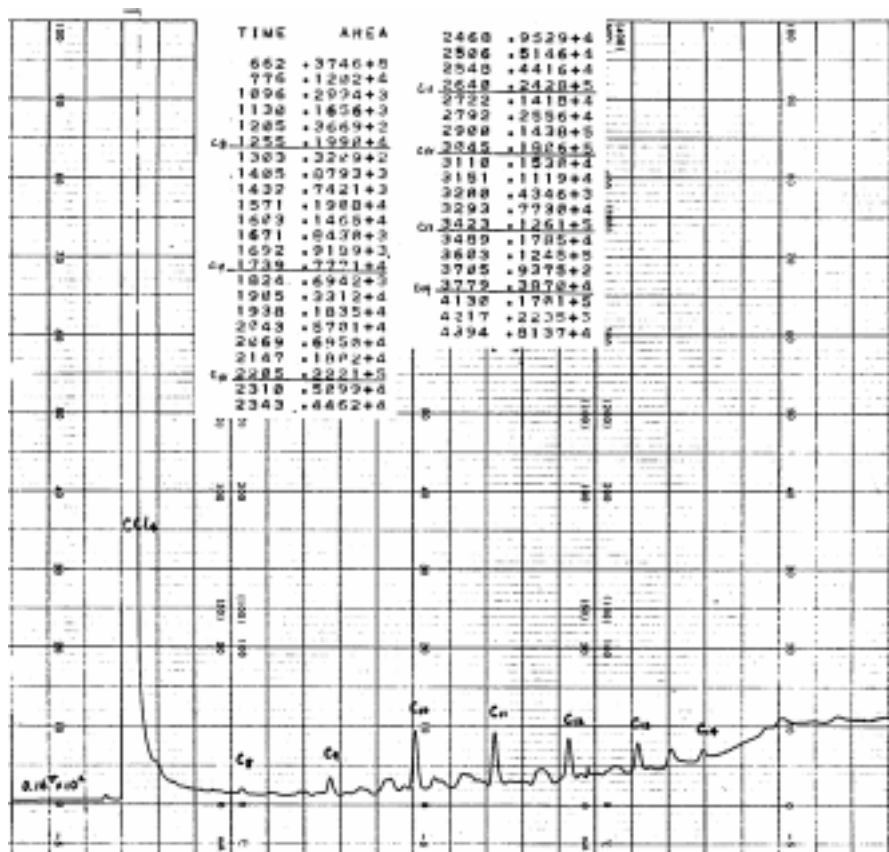


図 84 検量 Jet A-1 0.10%v/v 2.20 μ

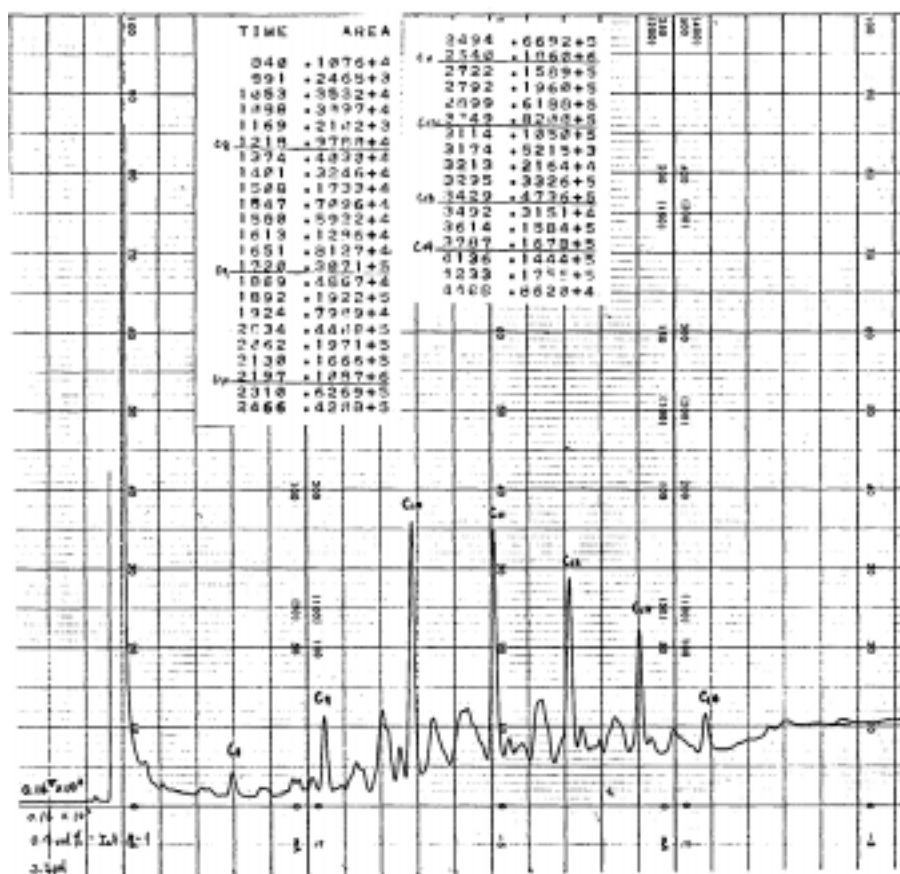


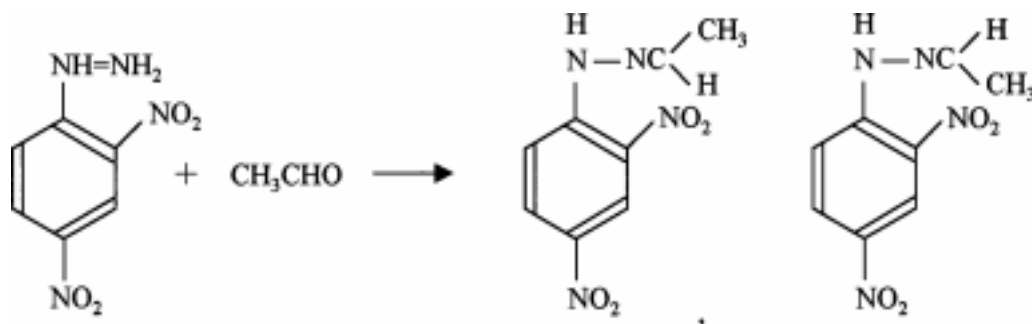
図 85 検量 Jet A-1 0.40%v/v 2.20 μ

と、さらに、高感度選択的検出という観点からマスフラグメントグラフィー (Mass Fragmentgraphy) を検討した。

(a) ガスクロマトグラフ法

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドおよびアセトンの DNP 誘導体 0.5, 1.0 および 2.0ppm v/v CCl_4 溶液で得られたクロマトグラムを図 87 に検量線を図 88 に示す。ホル

ムアルデヒド-DNP とアセトン-DNP は単一のピークを与えるがアセトアルデヒドは (構造式 1) の 2 種の立体異性体が存在し、不完全分離ピークを示す。排気を通した 2 連の吸収液を合わせて CCl_4 で抽出し、濃縮し、0.50 溶液として GC 分析した結果を図 89 ~ 93 に示す。ホルムアルデヒド DNP のピーク位置に大きな妨害ピークが観



(構造式 1)

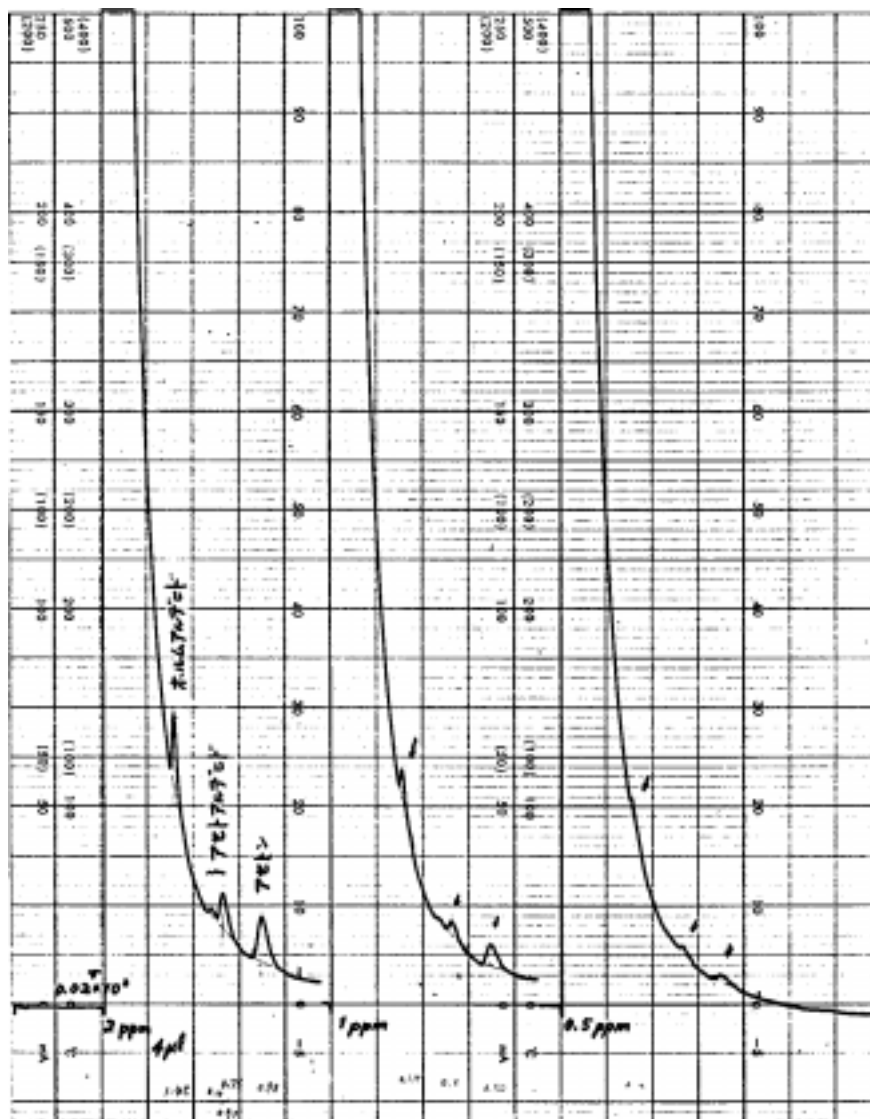


図 87 アルデヒド・DNP 誘導体の検量

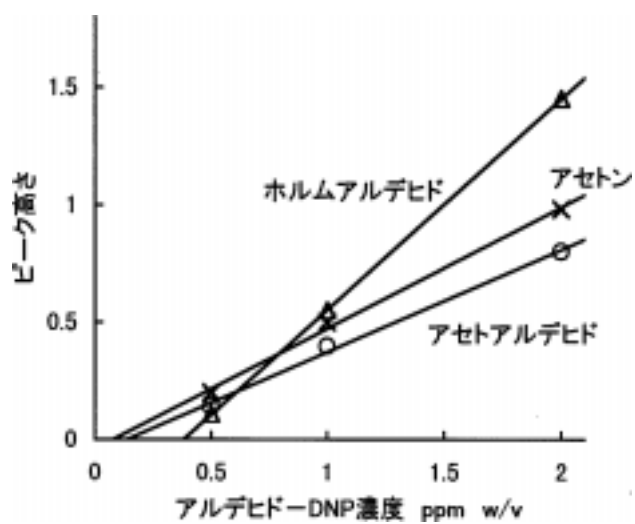


図88 検量線

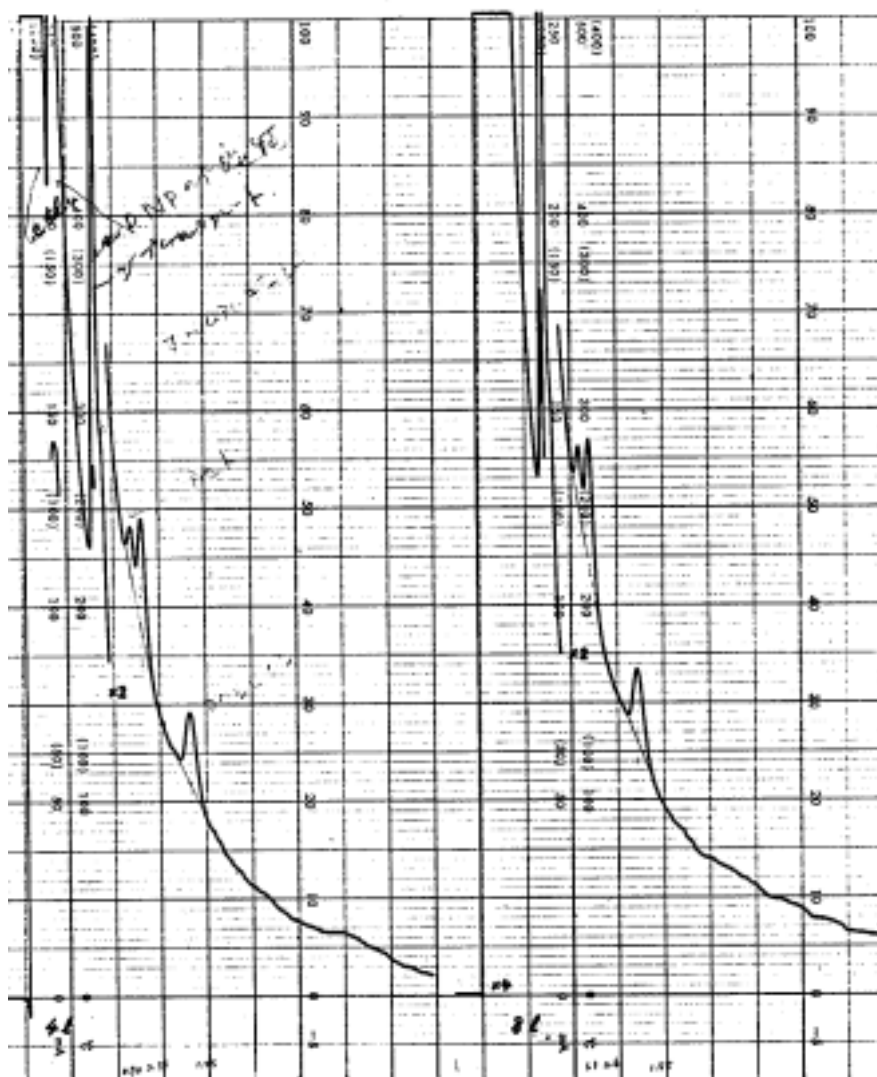


図 89 78022801

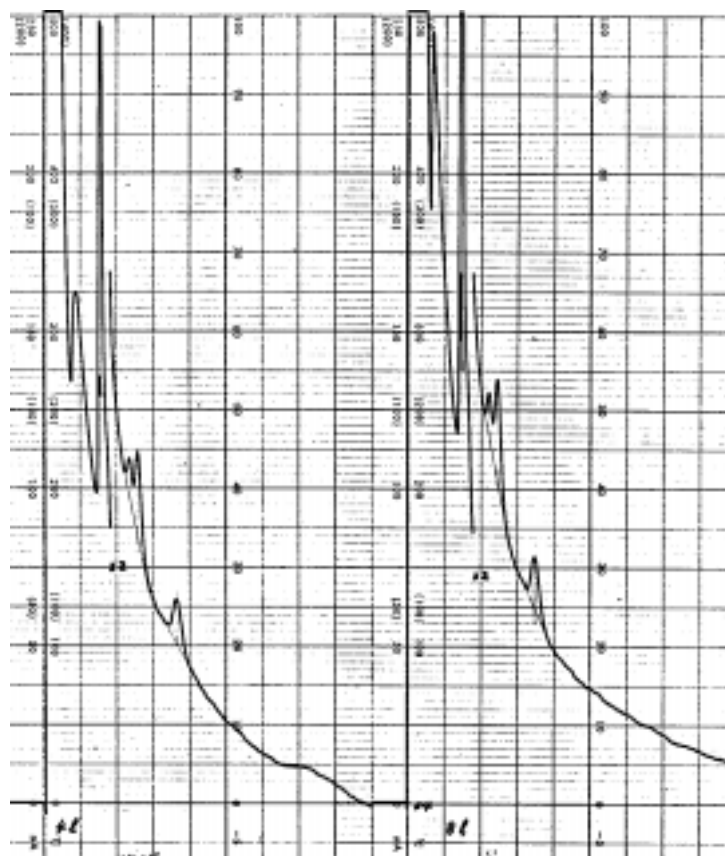


図 90 78022802

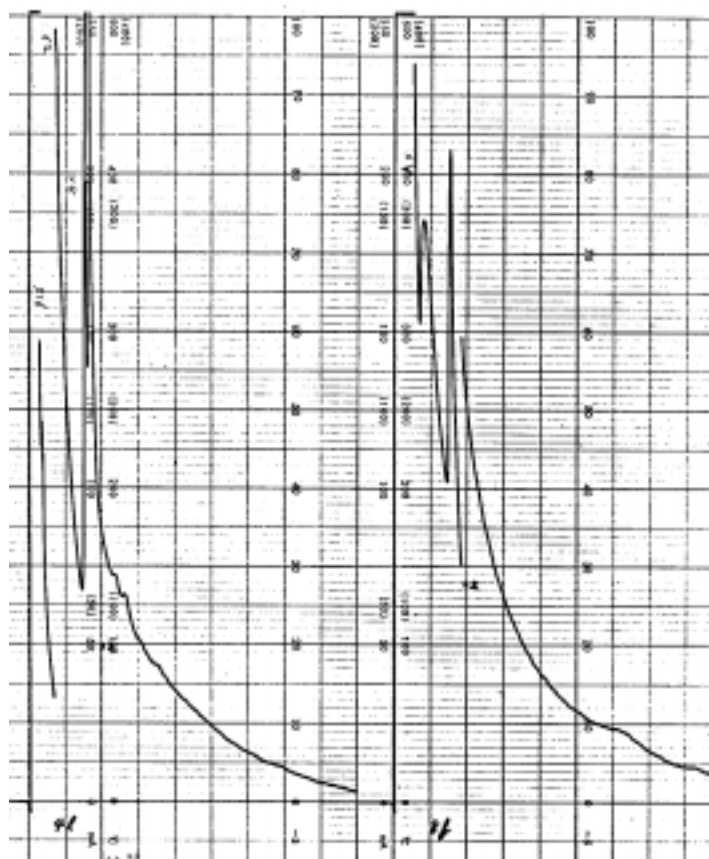


図 91 78022803

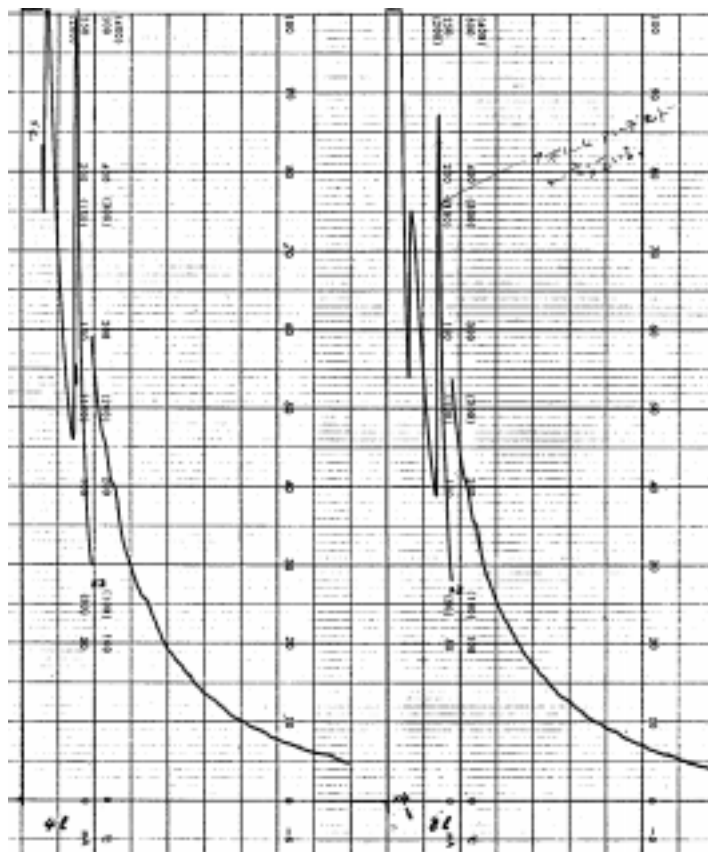


図 92 78022804

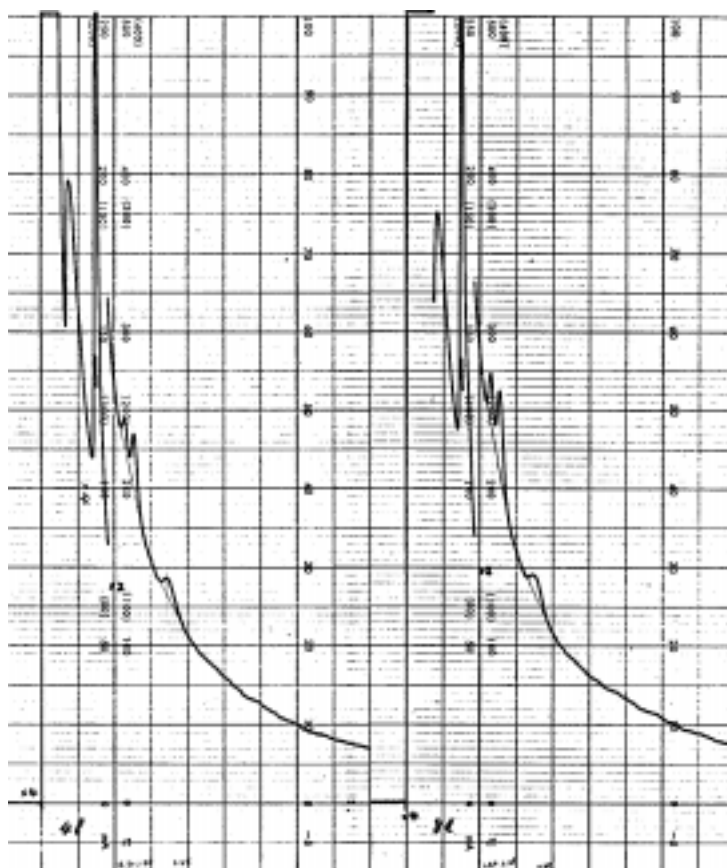


図 93 78022805

測される。これより、次の結果が得られた。

分析値 (ppb)

試料	アセトアルデヒド	アセトン+アクロレイン
78022801 (4)	92	40
" (8)	52	20
78022802 (4)	88	31
" (8)	55	19
78022803 (4)	17	-
" (8)	-	-
78022804 (4)	11	6
" (8)	7	-
78022805 (4)	60	12
" (8)	46	6

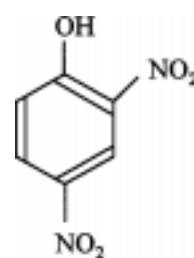
(b) MF 法

Mass Fragmentography (MF) 法は、GC からの分離溶出成分のある特定の質量イオンだけを MS によって検出する方法である。いくつかの特定質量数についての検出器として MS を利用し、そのおのこの質量数のクロマトグラムを描かせるもので、選択的高感度検出が可能となる。基礎データを得る目的で、種々アルデヒド - DNP を合成し MS を測定した。図 94 に GC・MS クロマトの一例を、図 95 ~ 100 に各種アルデヒド - DNP のマススペクトルを示す。これより

DNP 誘導体	M ⁺	relative abundance
ホルムアルデヒド	210	83.7%
アセトアルデヒド	224	82.2
イソブチルアルデヒド	252	100
n-ブチルアルデヒド	252	84.0
アセトン	238	100
メチルエチルケトン	252	65.3
メチルイソブチルケトン	280	48.4

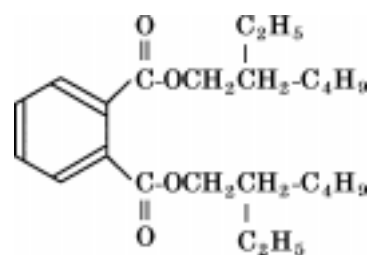
各々の M⁺ の値で検出すれば感度良く検出できるはずである。標品で検量線を測定した。図 101 ~ 103 にマスクロマトを、図 104 に検量線を示す。それぞれの成分がそれぞれの M⁺ で選択的に検出されている。検出下限は、ホルムアルデヒド - DNP は 0.3 ppm^{v/v} アセトアルデヒドとアセトン - DNP は 0.2 ppm^{v/v} である。GC・FID 法より感度・精度的にすぐれている。

図 105 ~ 124 に測定結果を示し、定量結果を表 6 にまとめた。各排気毎に 2 連の吸収びんで 4 および 8 通過させた。4 前は、4 の排気を吸引した時、吸収びんの前で捕集されたアルデヒドを示す。これより、吸収びんの前段でホルムアルデヒドが、後の吸収びんでアセトアルデヒドとアセトンが捕集されていることがわかる。これは、アルデヒドと DNP の反応速度が関係していると思われる。この両者を合算した値とガスクロマトグラフ法は、アセトアルデヒドについて比較的良くあっているといえる。アセトンについての MF と GC の結果が相異しているので、試料 78022801 と 78022802 の CCl₄ 溶液を合して GC・MS 測定した。結果を図 125 に、同時に測定し



(構造式 2)

たマススペクトルを図 126 ~ 129 に示す。これより CCl₄ 溶液中には DNP の不純物として (構造式 2) が存在すること、ホルムアルデヒド - DNP の定量を妨害しているのはフタル酸ジブチルであること、アセトアルデヒド - DNP の後のピークは、図 129 に示すように M⁺ 236 で、アクロレイン DNP であることがわかった。従って、アセトン - DNP と考えていたピークはアクロレイン - DNP 主体のもので、MF 法と GC 法の測定値の差がアクロレイン - DNP によるものであるといえる。THC 値の低い排気には



(構造式 3)

アクロレインが含まれないが、THC 値が高いと多くなる。

図 125 では構造式 3 で示すフタル酸ジ - (2 - エチルヘキシル) が検出された。DBP、および DOP は抽出溶媒 CCl₄ に由来する。蒸留精製したもので、この程度の妨害がある。厳密な精製が重要である。

高級アルデヒド類は今回検出できなかった。DNP との

** ANALYSIS CONDITIONS FOR RUN #30301

TEMP1	TIME1	RATE	TEMP2	TIME2	INJ.PORT	MAX.OVEN	SOLVENT	RUN TIME
150	2.0	10.0	260	32.0	260	300	1.5	40.0

FLOW RATE (ml./min.) 30
 MS PEAK DETECT THRESHOLD 2000
 SAMPLES PER .1 AMU 2
 ELECTRON MULTIPLIER 2400
 GC PEAK DETECT THRESHOLD 2000

OV101 1.5% 6ft x 2mm φ
 Shimadzu 80-100

SAMPLE NAME 2,4-DNP 誘導体

OPERATOR

TOTAL ABUNDANCE FROM 33 TO 400
 Full Scale=248000

ION 91.0
 Full Scale= 1200

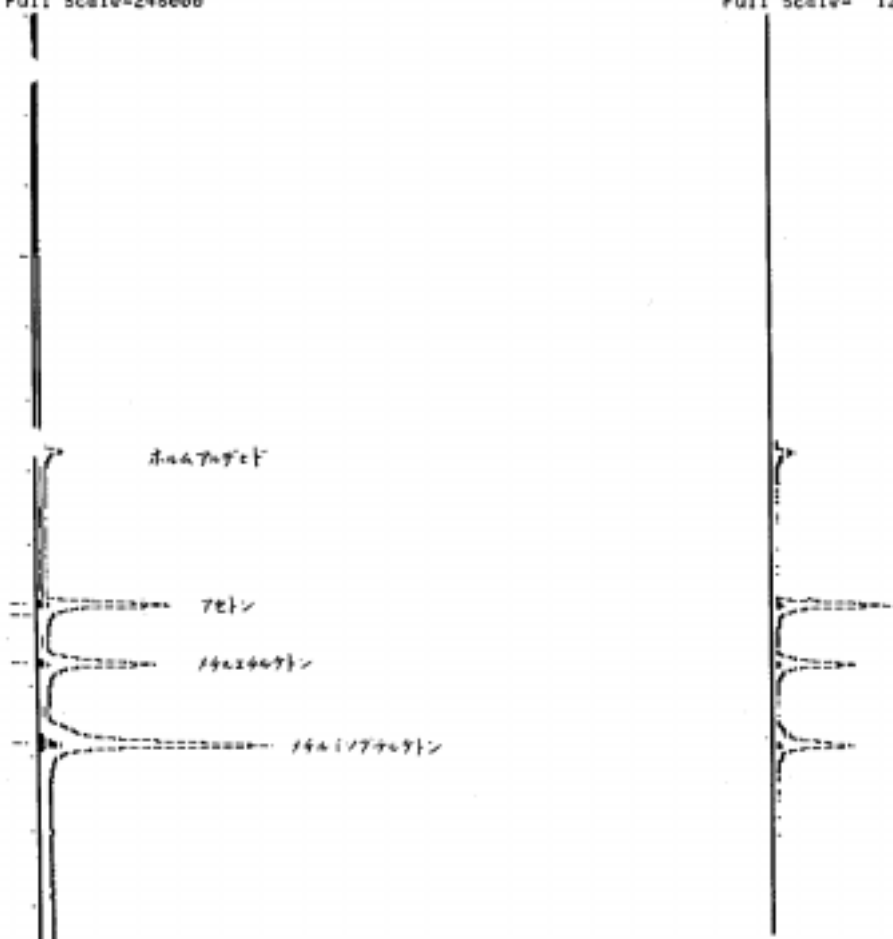


図 94 アルデヒド・DNP の GC・MS

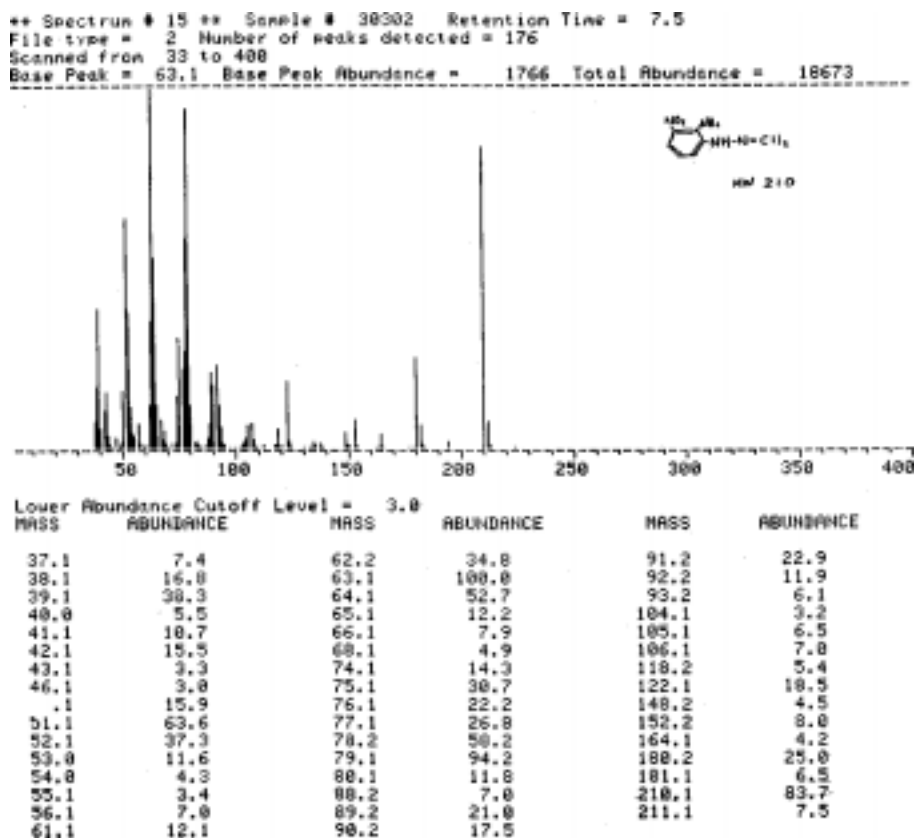


図95 ホルムアルデヒド・DNPのマスペクトル

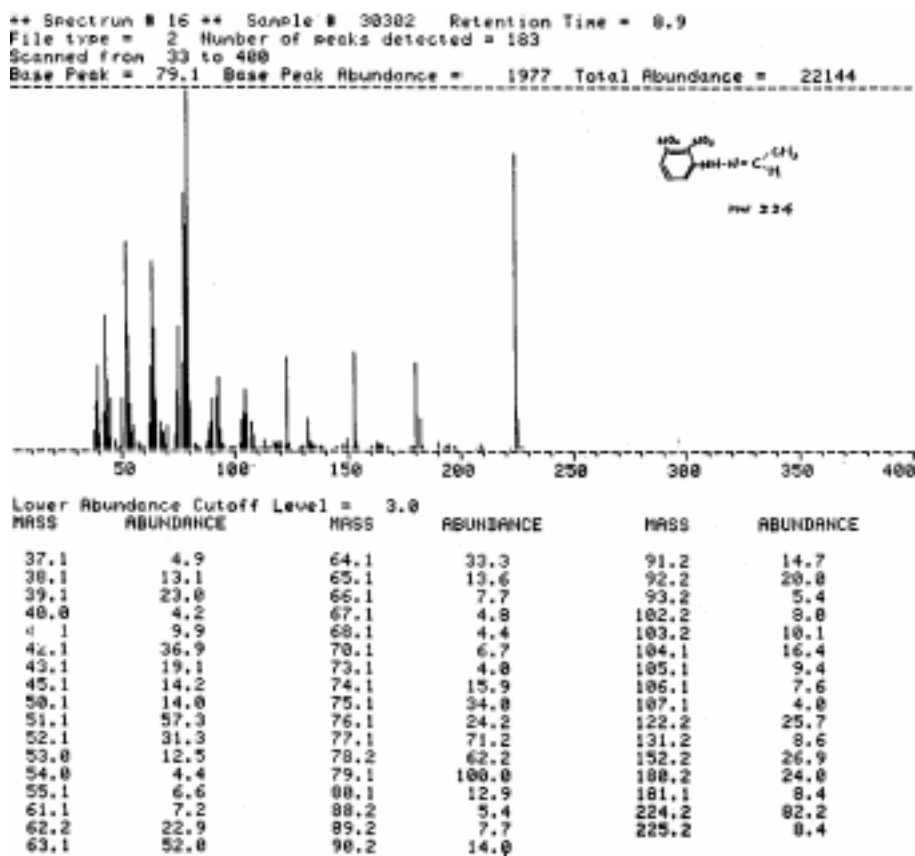


図96 ホルムアルデヒド・DNPのマスペクトル

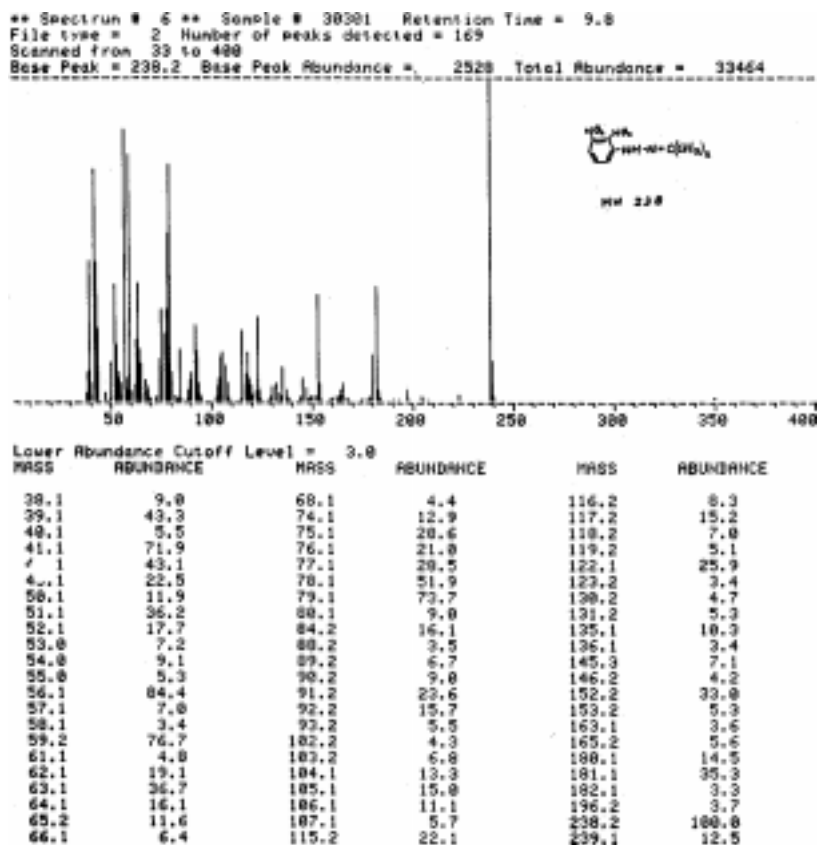


図 97 アセトン・DNP のマススペクトル

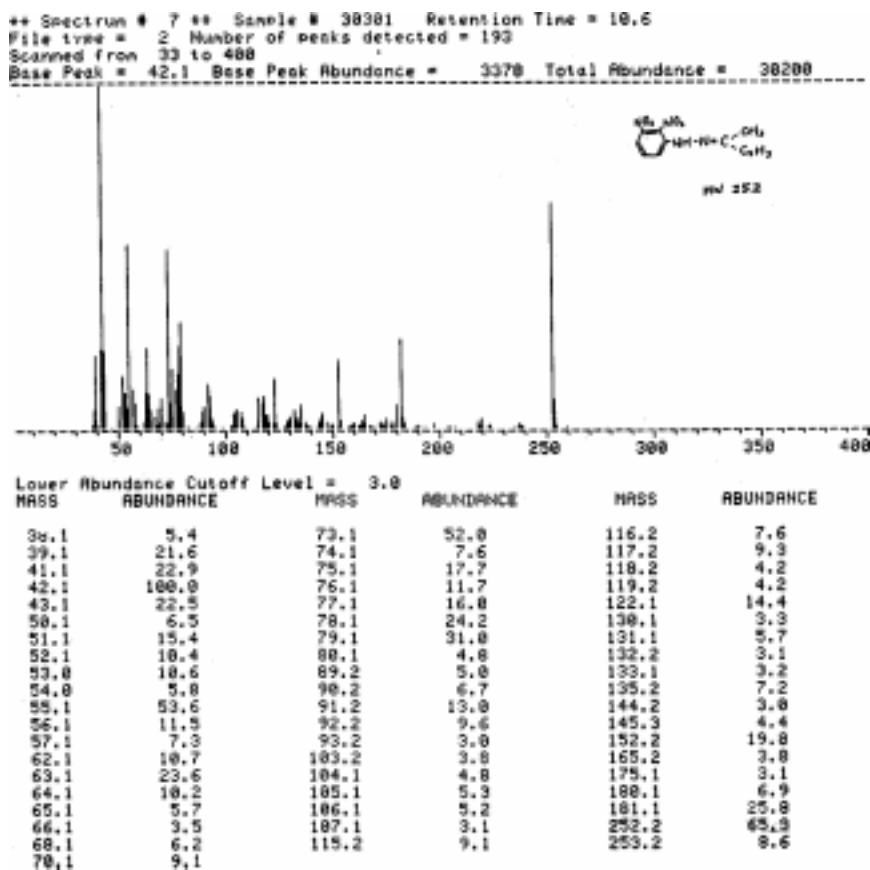


図 98 メチルエチルケトン・DNP のマススペクトル

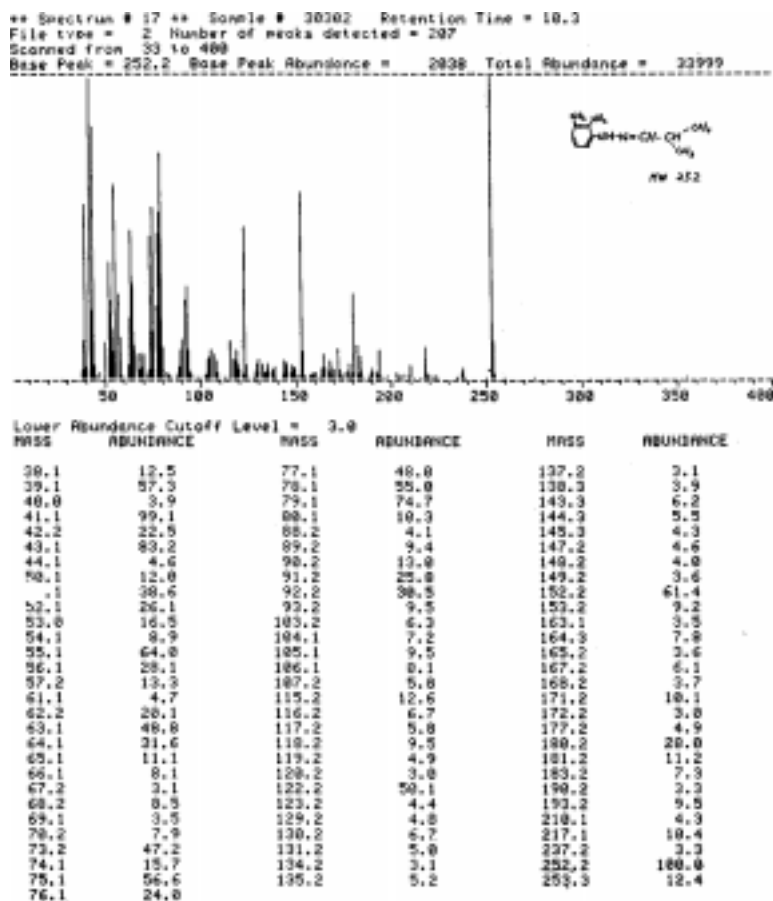


図99 イソブチルアルデヒド・DNP のマススペクトル

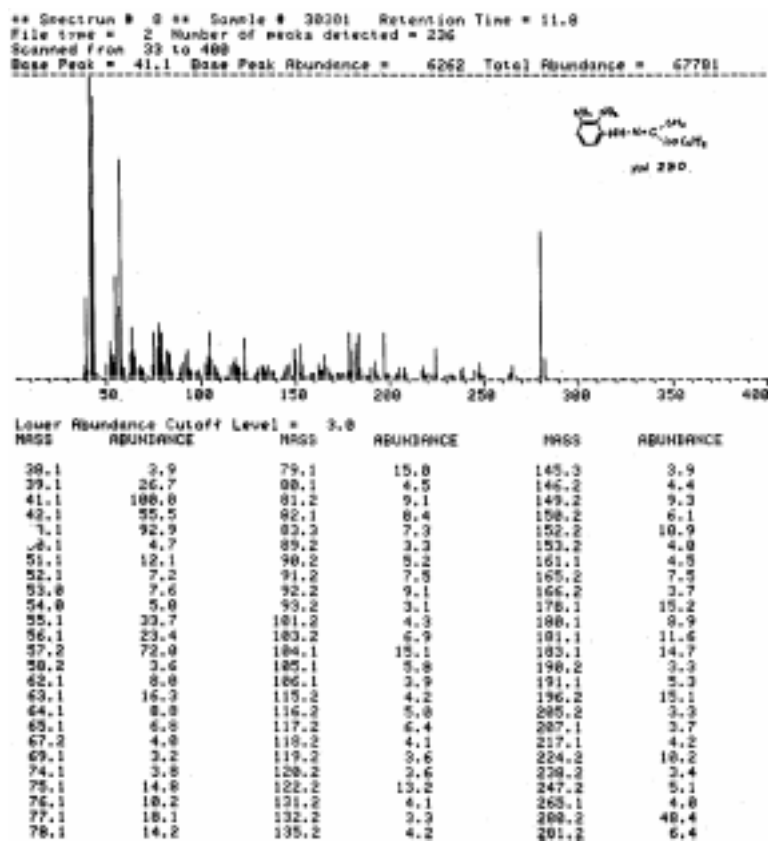
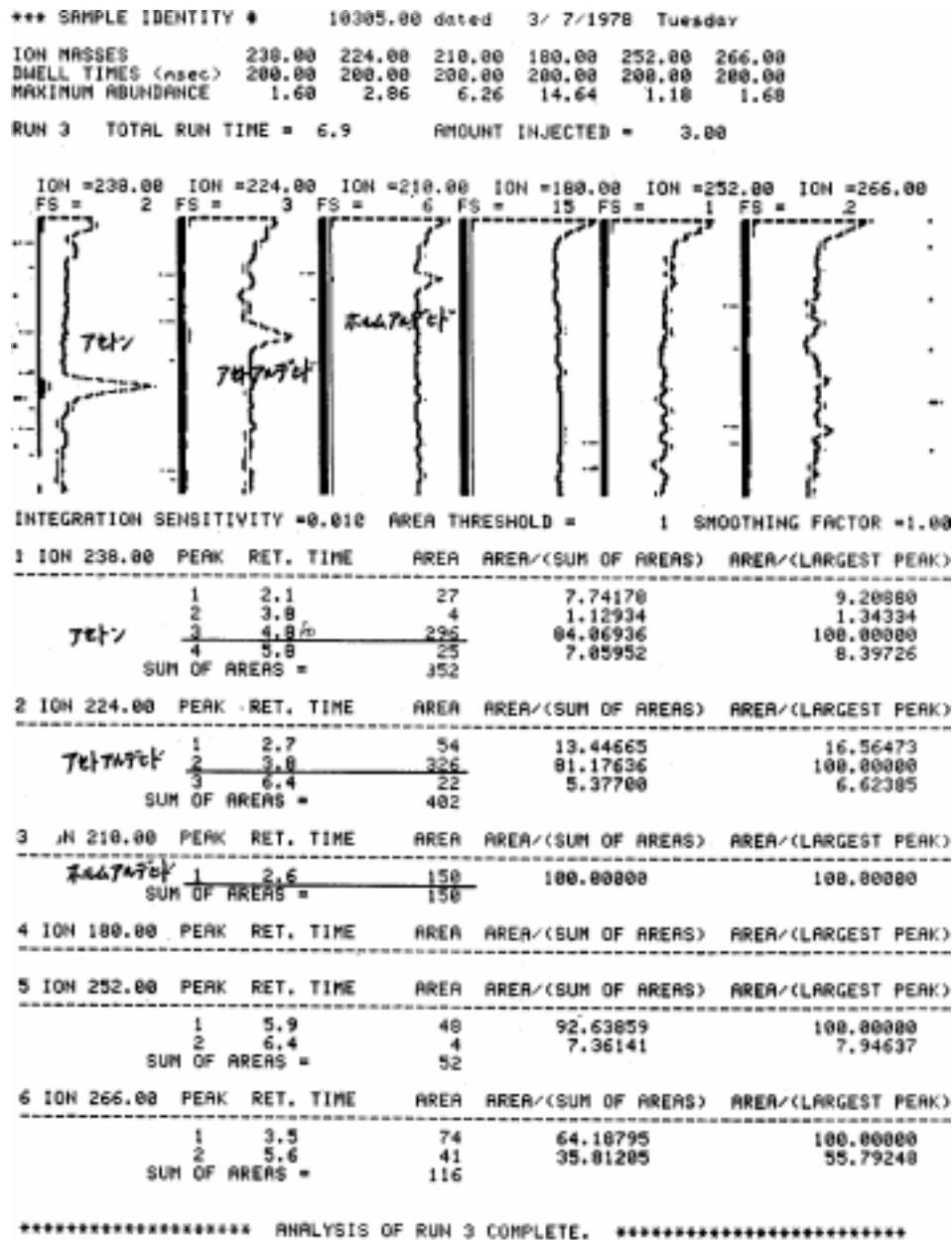


図100 メチルイソブチルケトン・DNP のマススペクトル

図 101 検 量 0.5 ppm_{w/v}

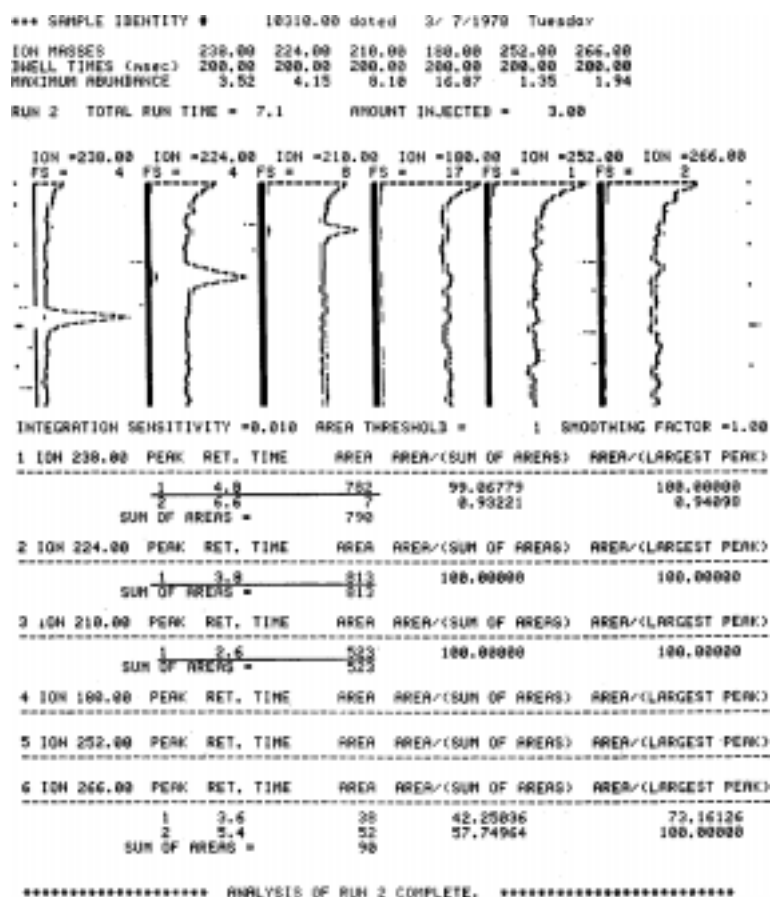


図102 検量 1.0ppm_{w/v}

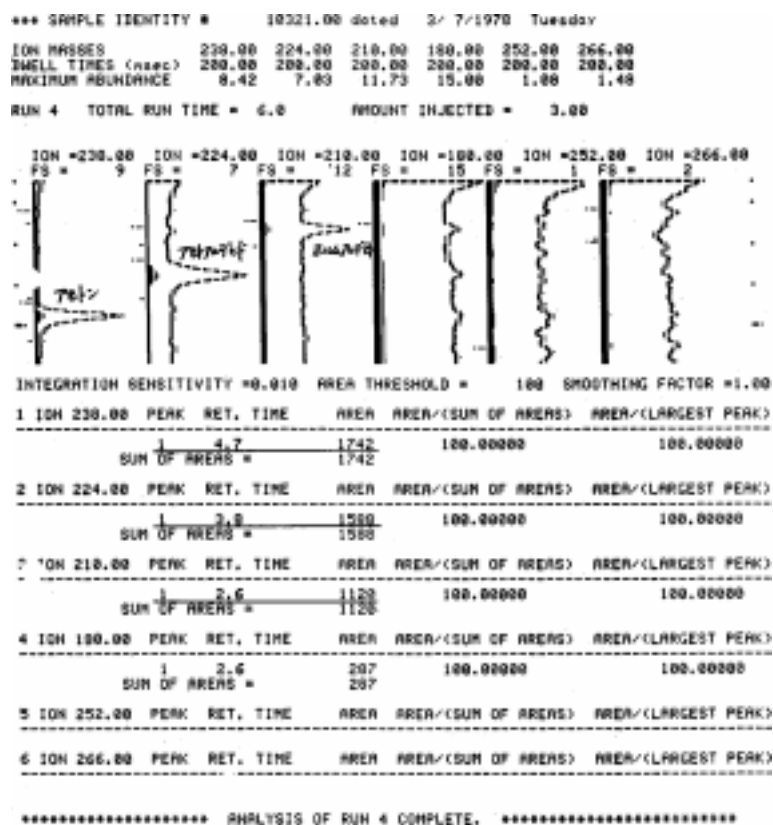


図103 検量 2.0ppm_{w/v}

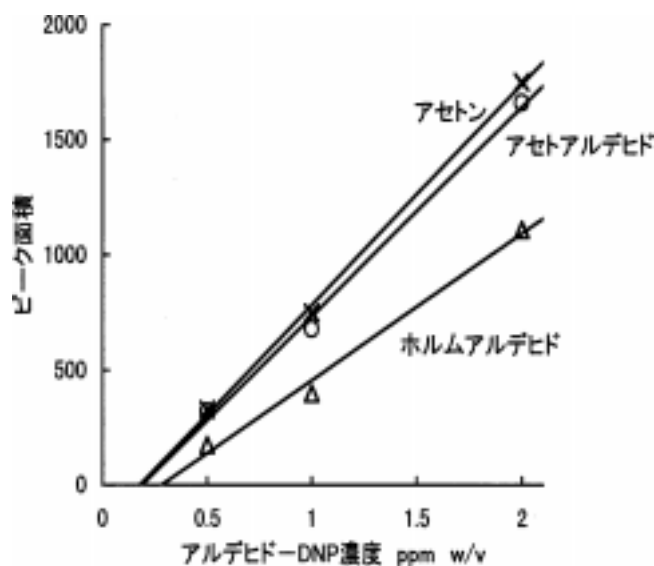


図104 検量線

```

*** SAMPLE IDENTITY #          1.00 dated 3/ 7/1978 Tuesday
ION MASSES      238.00  224.00  210.00  180.00  252.00  266.00
Dwell TIMES (nsec) 200.00 200.00 200.00 200.00 200.00 200.00
MAXIMUM ABUNDANCE  1.17  14.94  18.31  16.38  1.19  1.44

RUN 1  TOTAL RUN TIME = 9.9      AMOUNT INJECTED = 3.00
  
```

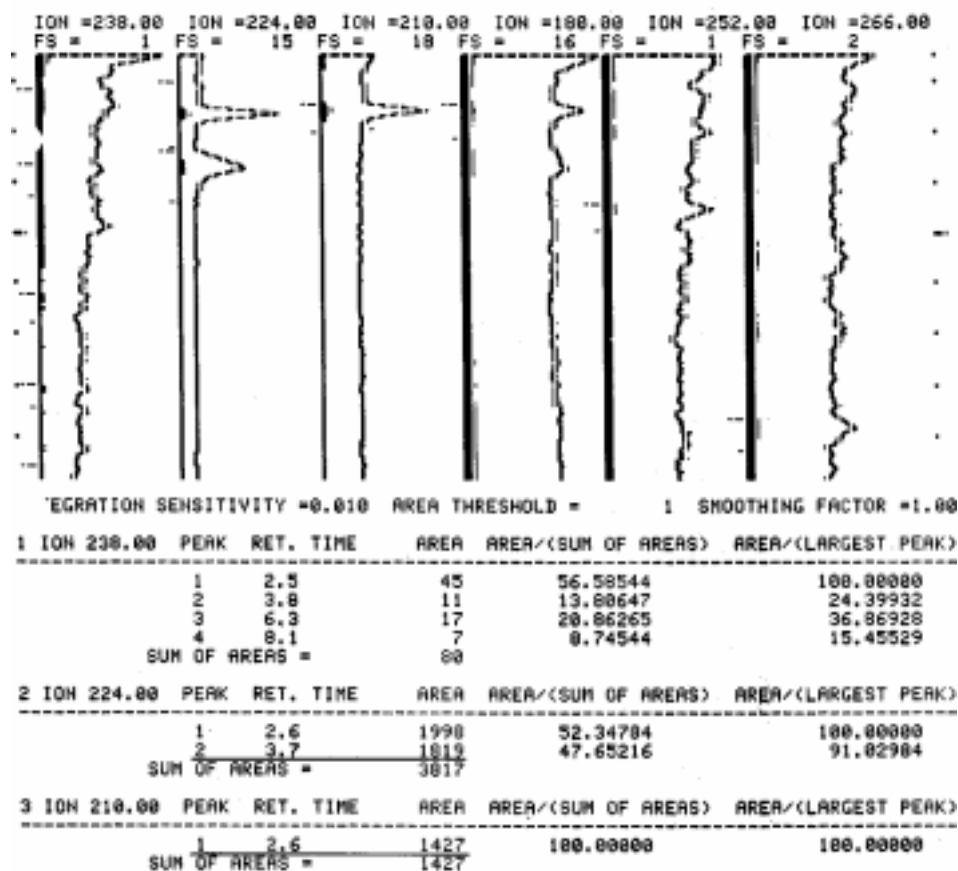


図105 78022801 4 前

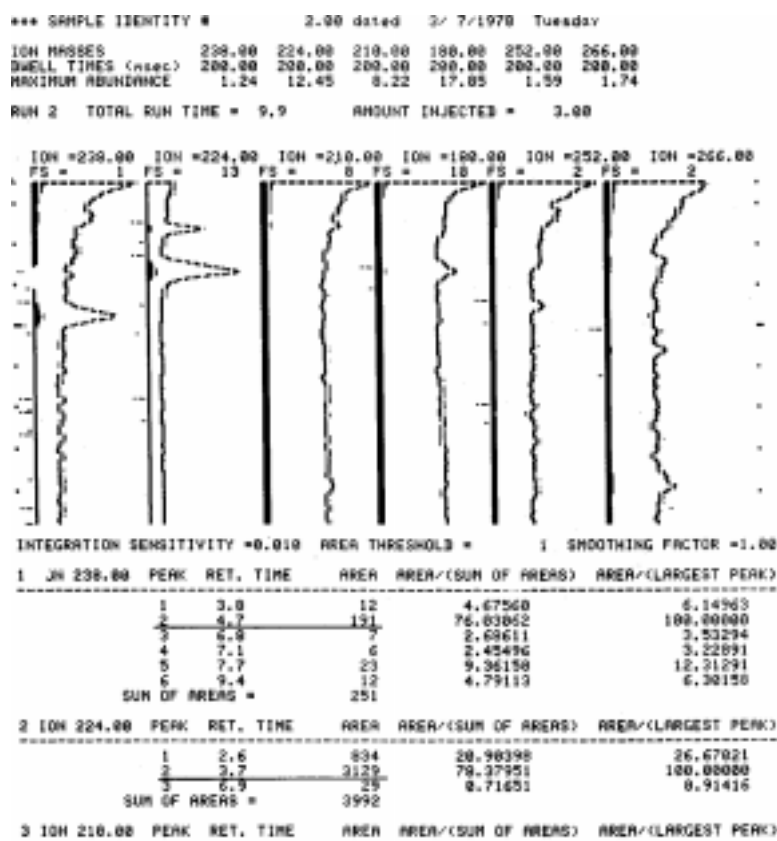


図106 78022801 4 後

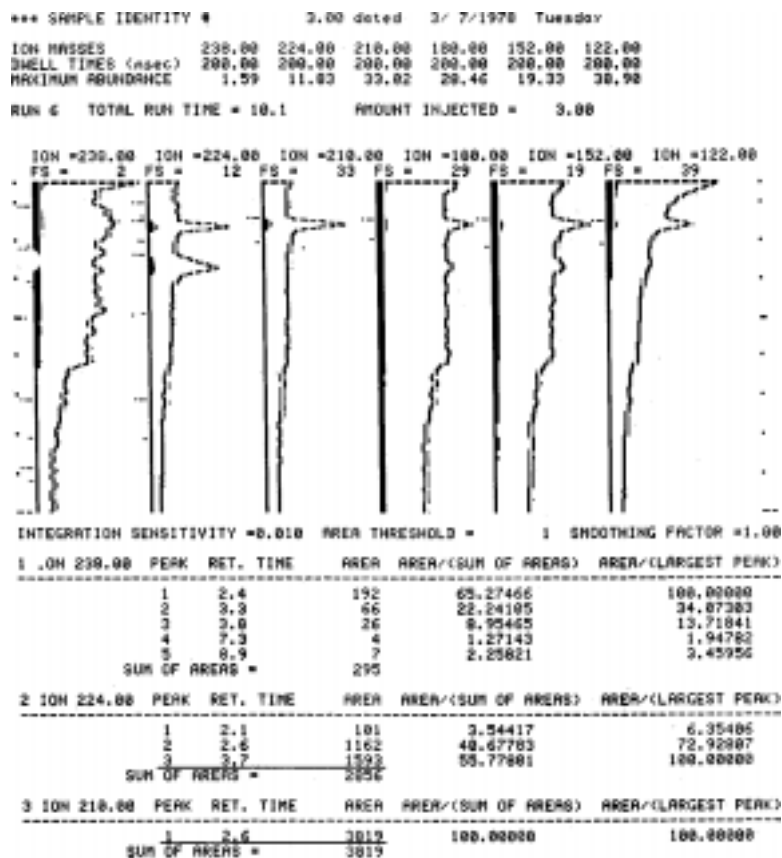


図107 78022801 8 前

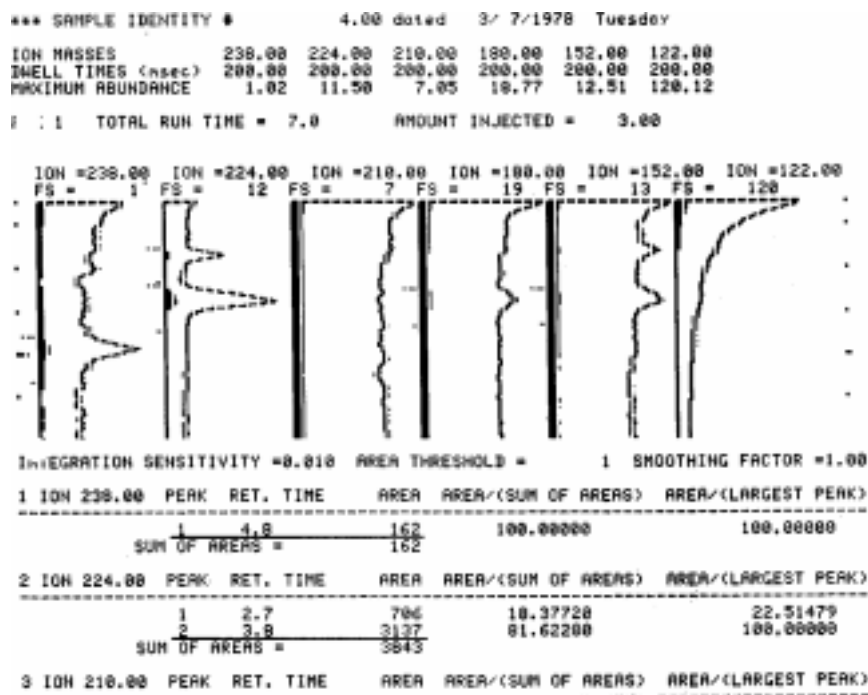


図 108 78022801 8 後

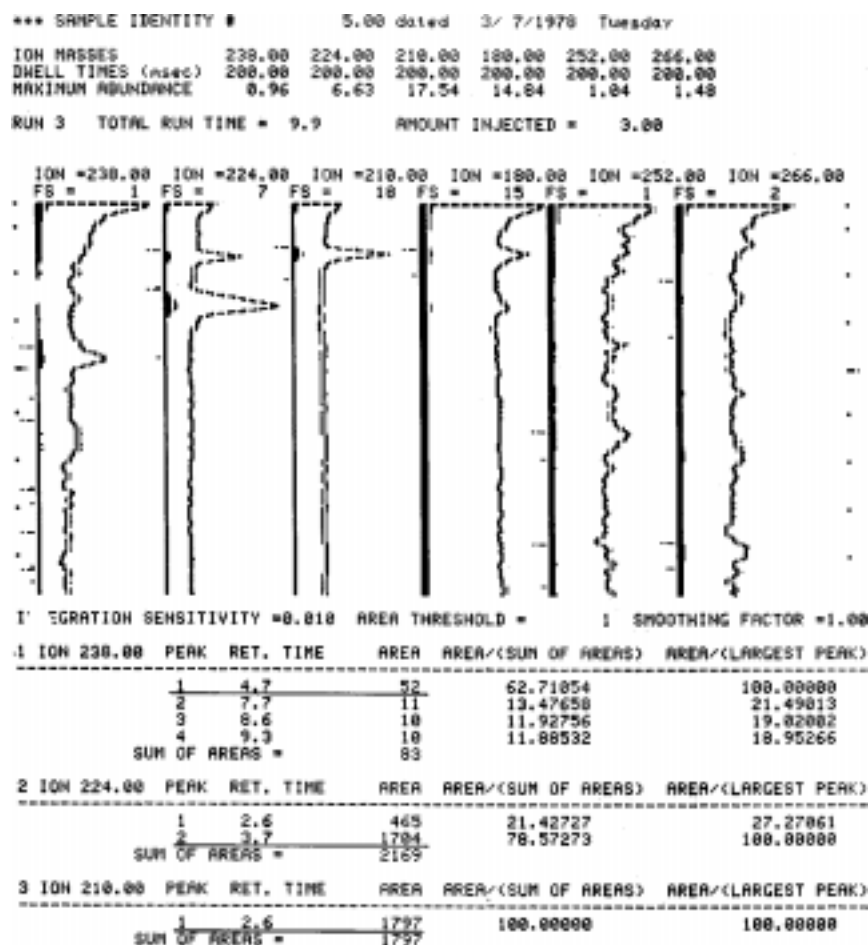


図 109 78022802 4 前

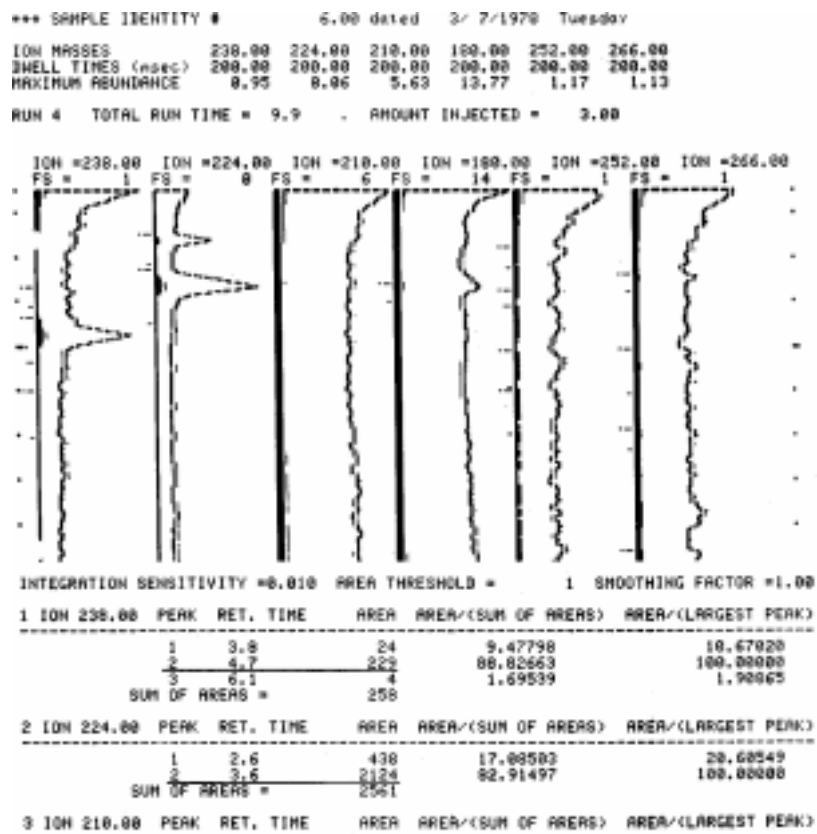


図 110 78022802 4 後

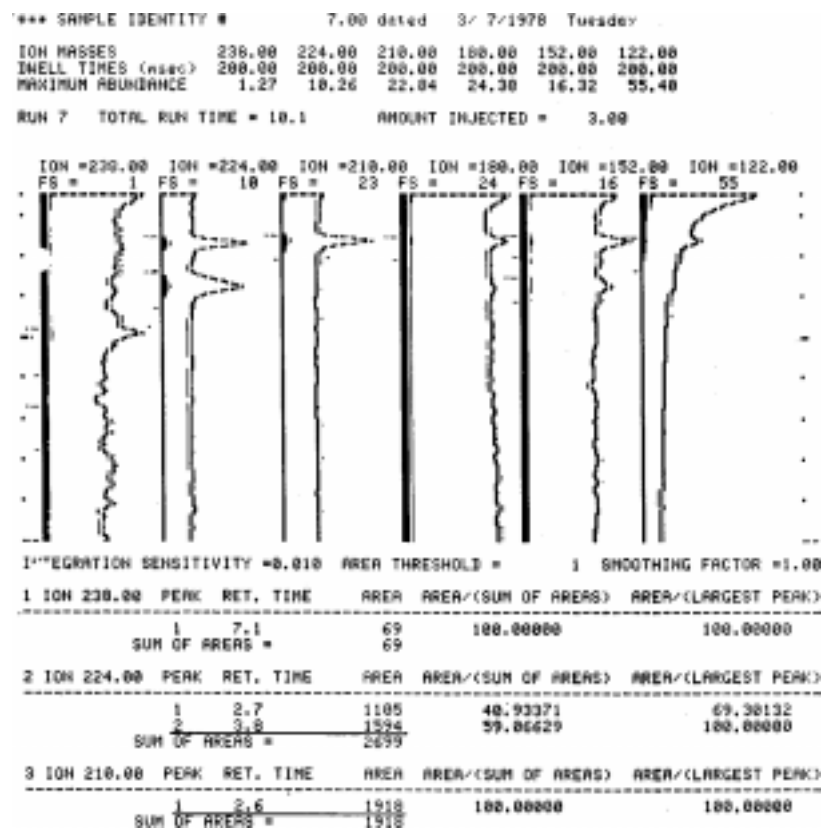


図 111 78022802 8 前

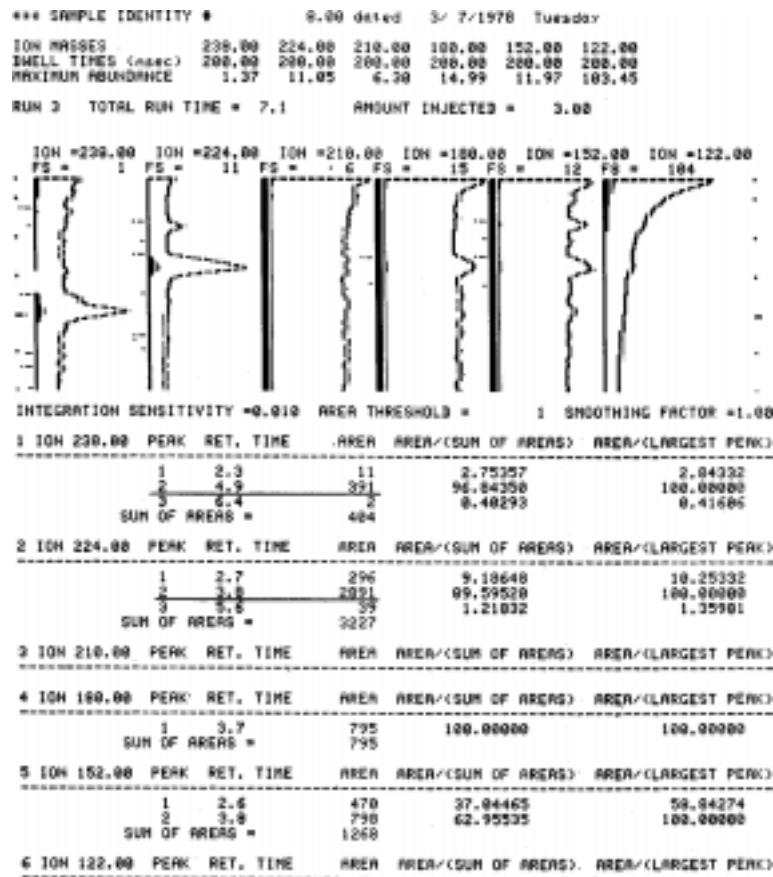


図112 78022802 8 後

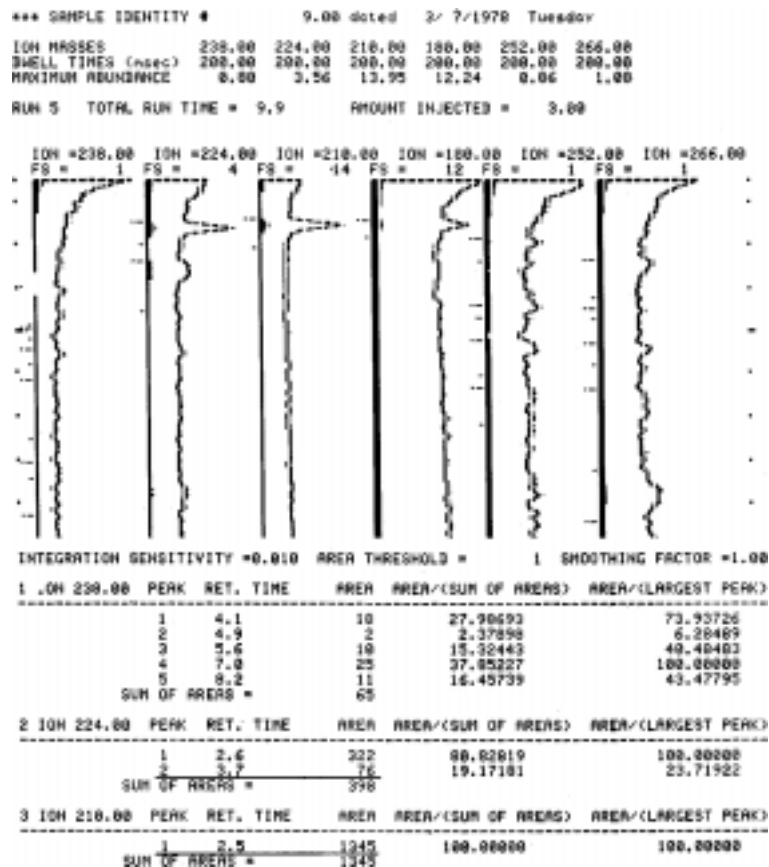


図113 78022803 4 前

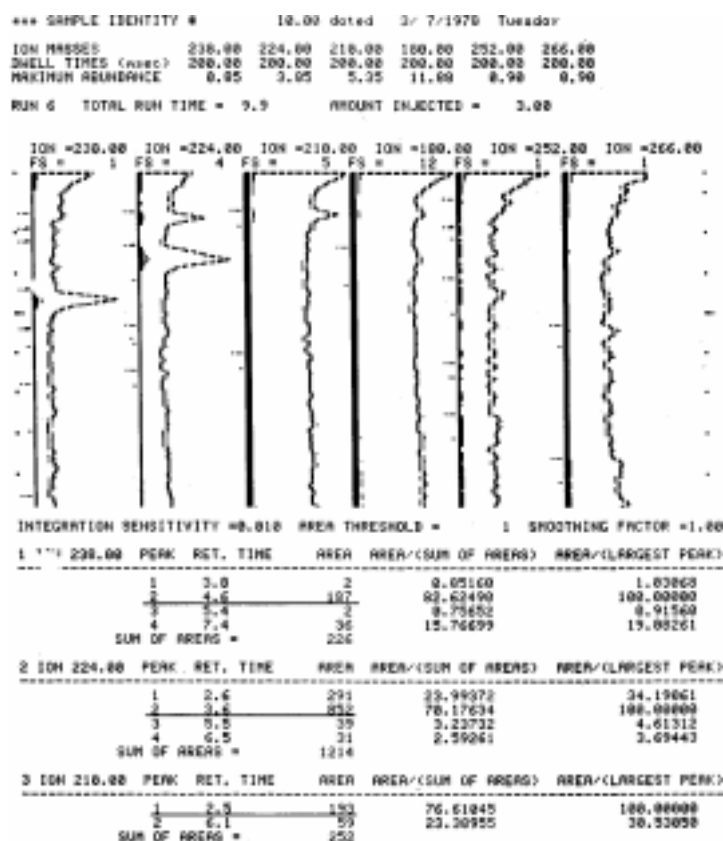


図 114 78022803 4 後

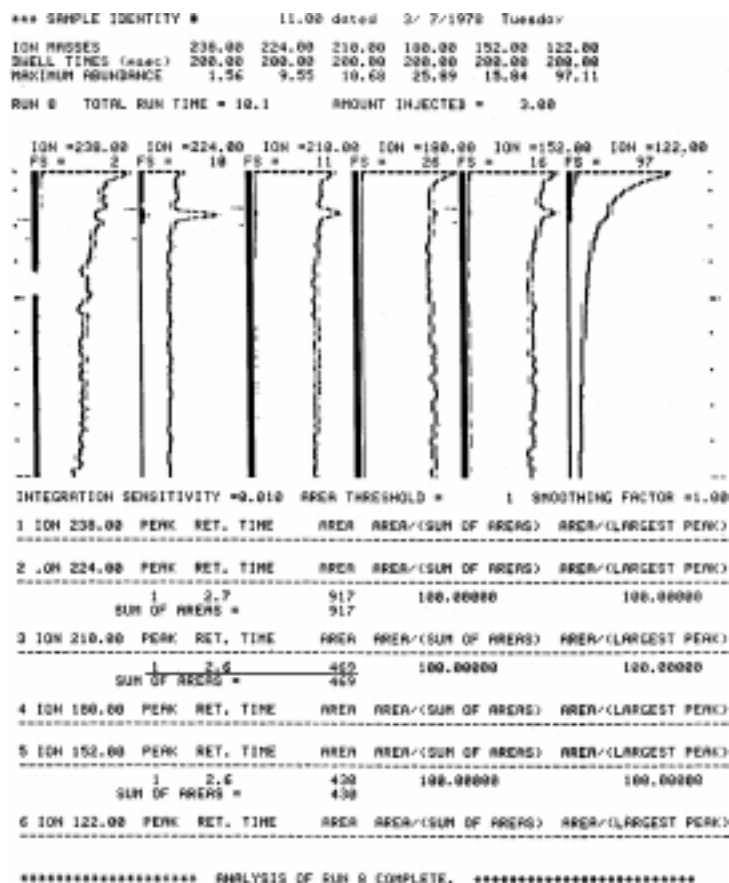


図 115 78022803 8 前

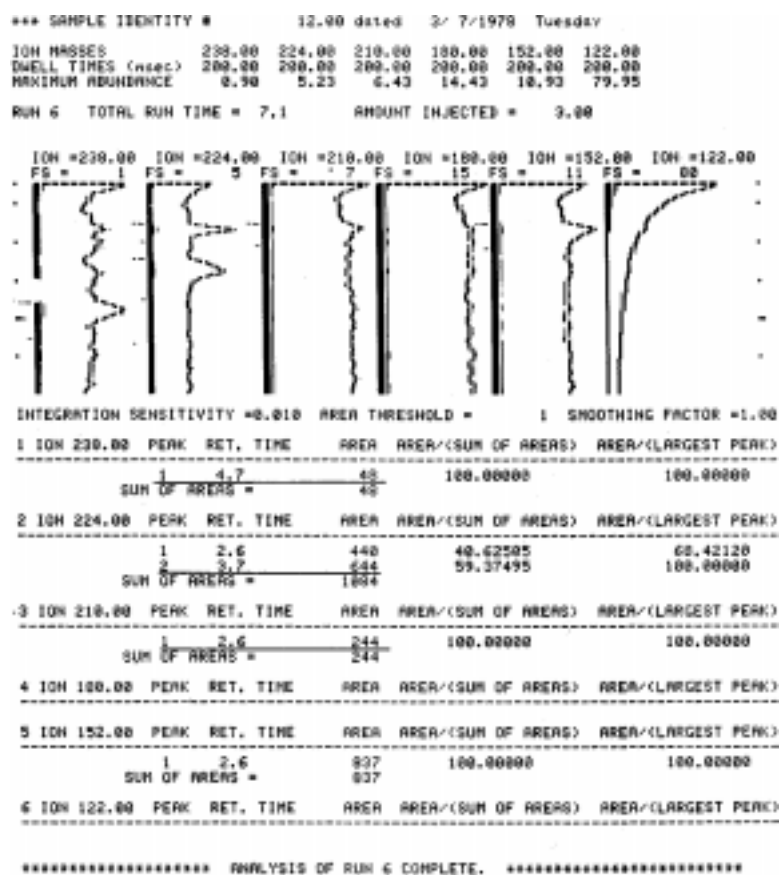


図 116 78022803 8 後

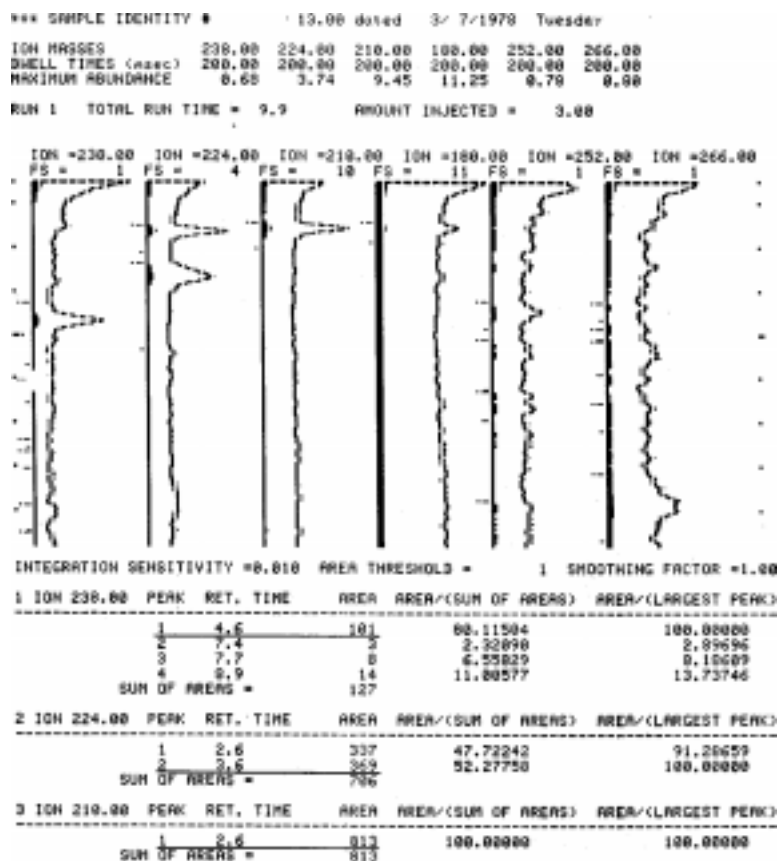


図 117 78022804 4 前

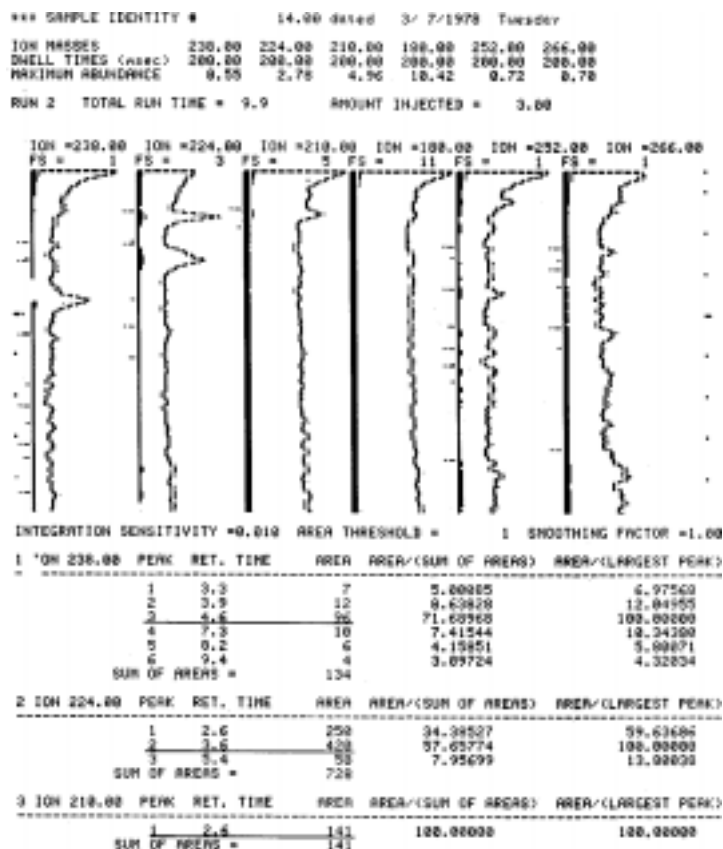


図 118 78022804 4 後

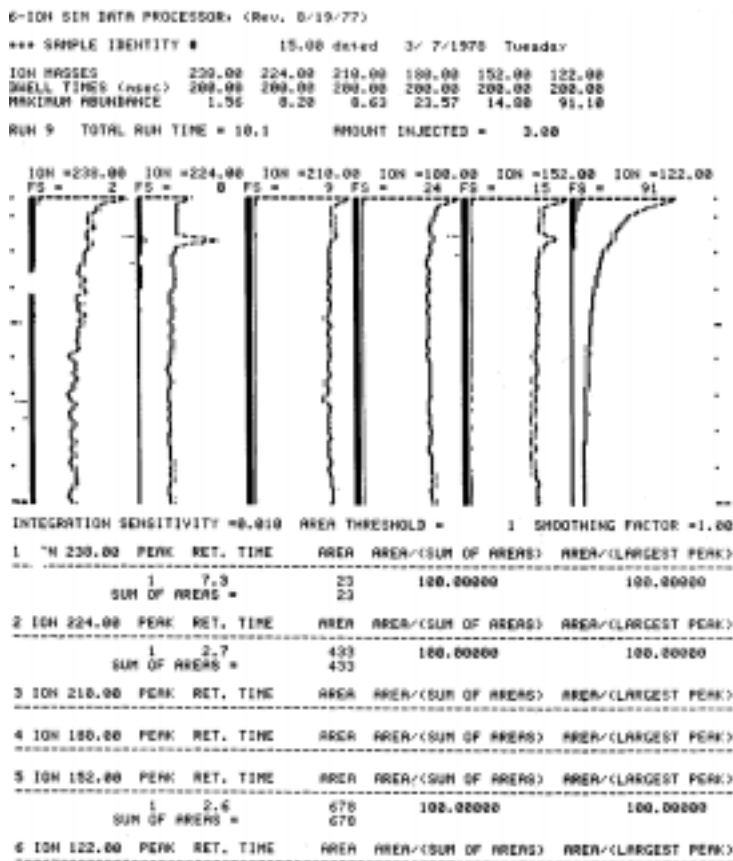


図 119 78022804 8 前

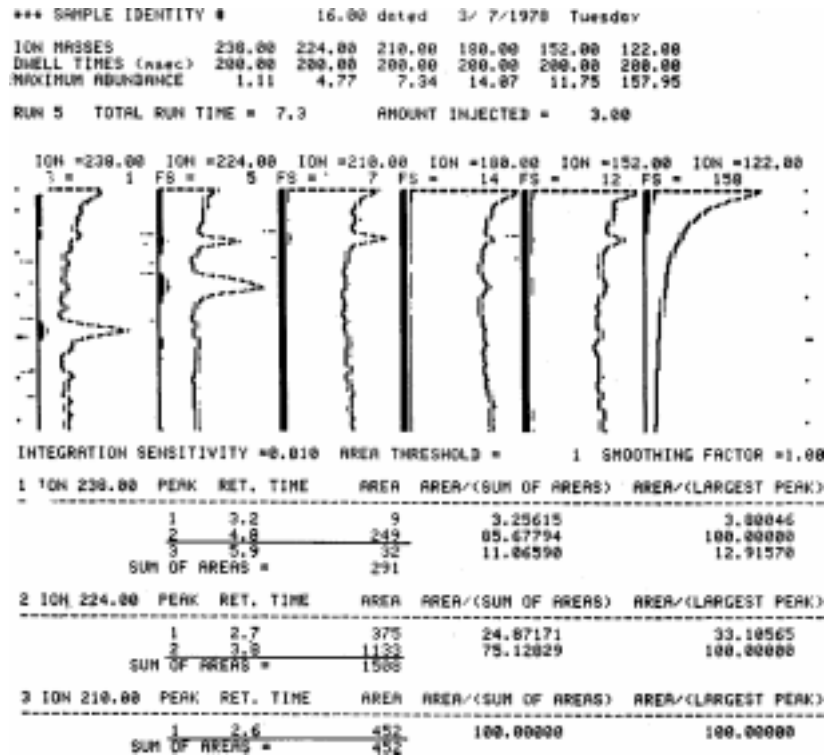


図 120 78022804 8 後

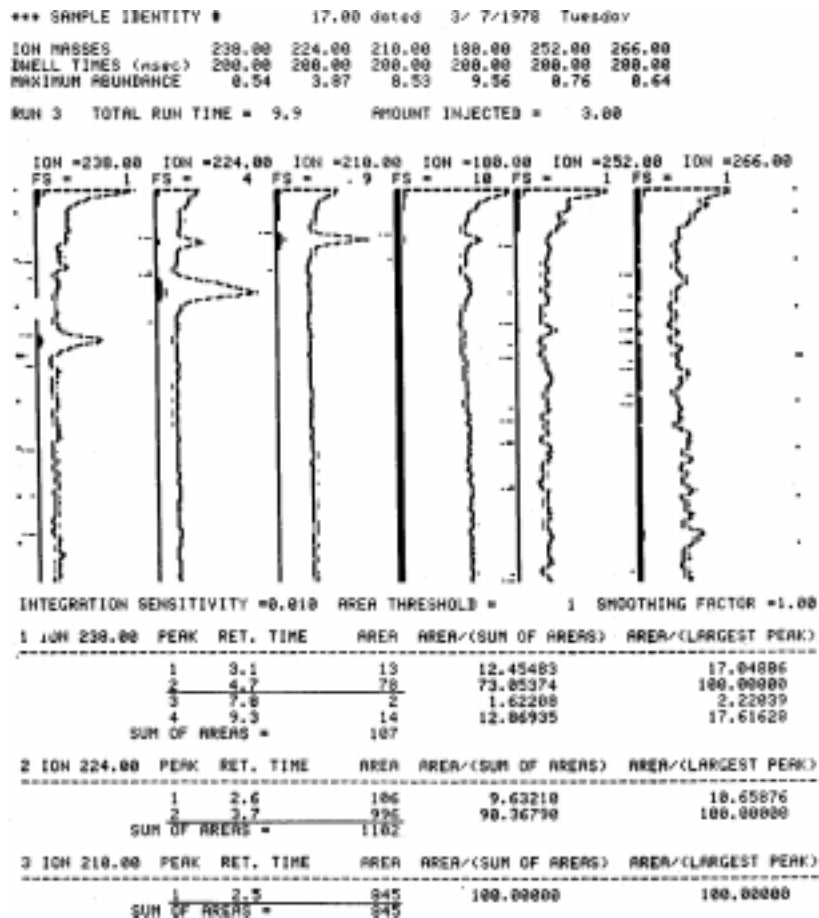


図 121 78022805 4 前

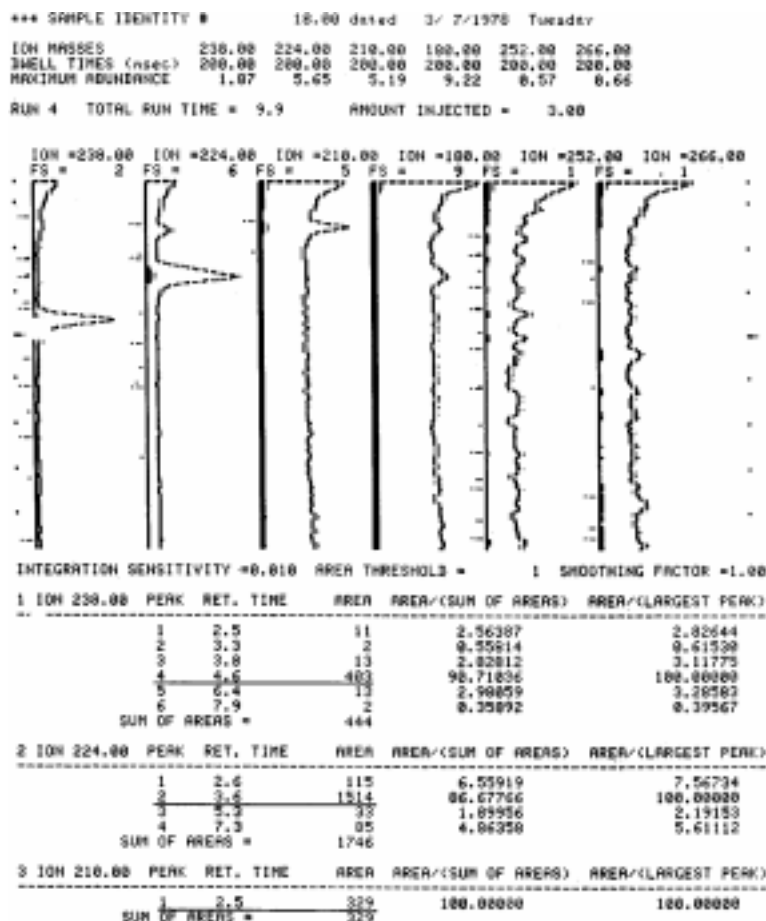


図 122 78022805 4 後

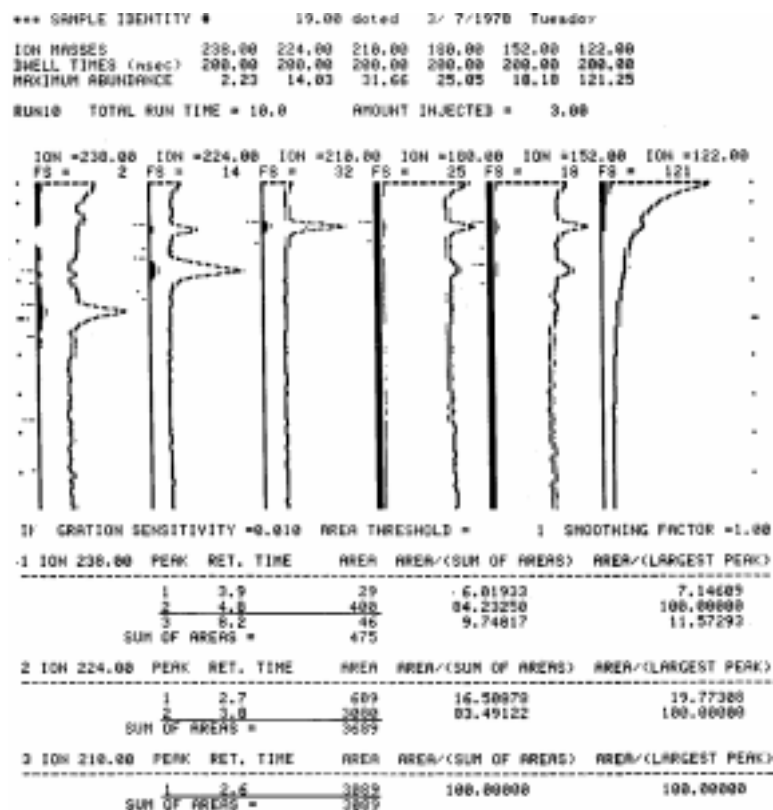


図 123 78022805 8 前

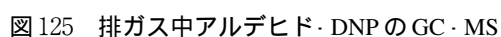
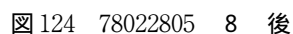


表 6 アルデヒド類の分析結果

			ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド		アセント	アセント+ アクロレイン
			MF	MF	GC	MF	GC
78022801	4	前	76	29		<B1	
		後	<4	48		5	
	計		76	77	92	5	40
	8	前	45	13		<B1	
		後	<2	24		2	
	計		45	37	52	2	20
78022802	4	前	45	27		3	
		後	<4	33		6	
	計		45	60	88	9	31
	8	前	23	13		<B1	
		後	<2	22		4	
	計		23	35	55	4	19
78022803	4	前	35	4		<B1	
		後	9	15		5	
	計		44	19	17	5	-
	8	前	8	1		<B1	
		後	5	6		2	
	計		13	7	tr	2	-
78022804	4	前	23	8		4	
		後	7	8		4	
	計		30	16	11	8	6
	8	前	<2	1		<1	
		後	7	9		3	
	計		7	10	7	3	-
78022805	4	前	24	17		3	
		後	12	24		8	
	計		36	41	60	11	12
	8	前	37	23		4	
		後	8	32		7	
	計		45	55	46	11	6

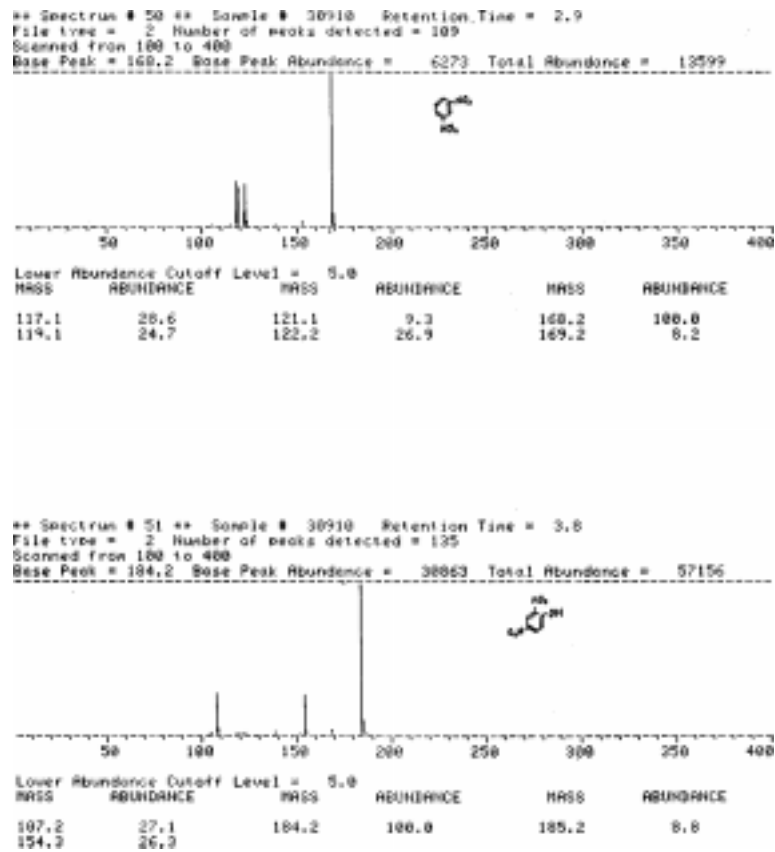


図 126 # 50 , # 51 の MS

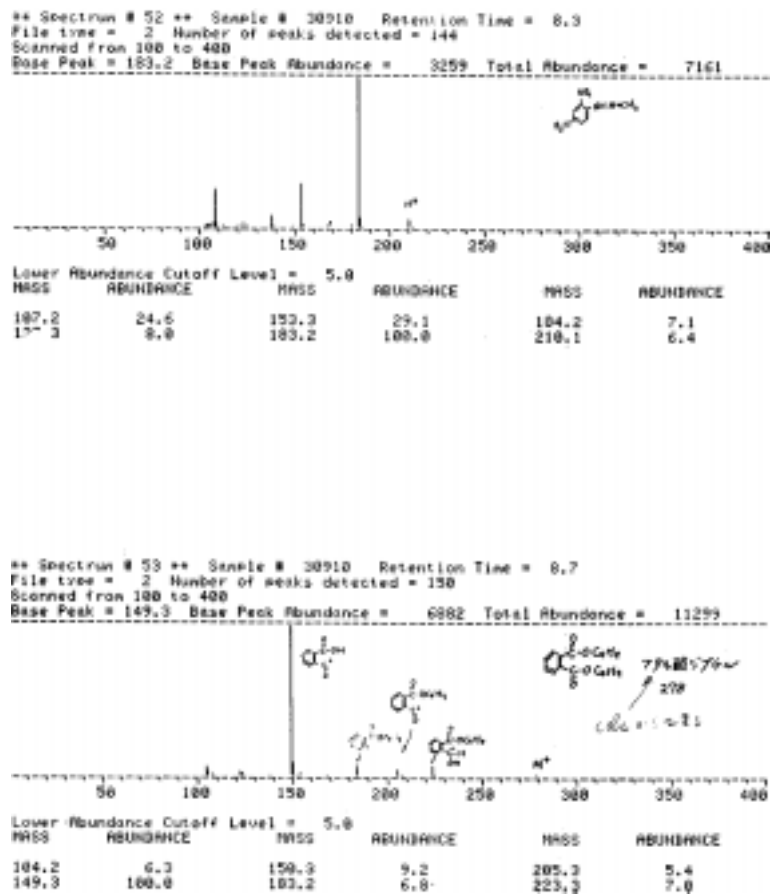


図 127 # 52 , # 53 の MS

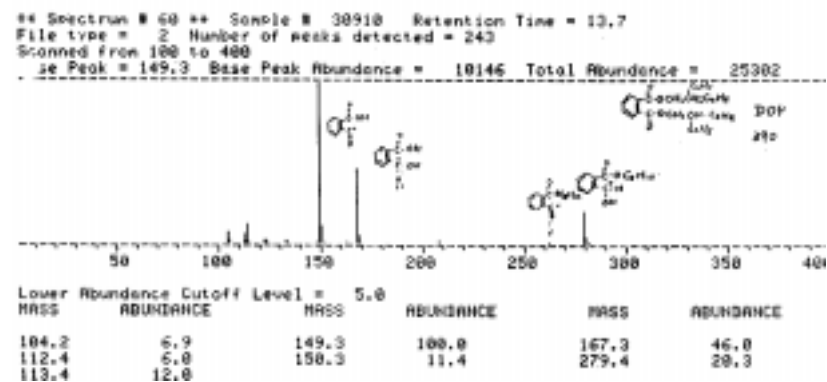
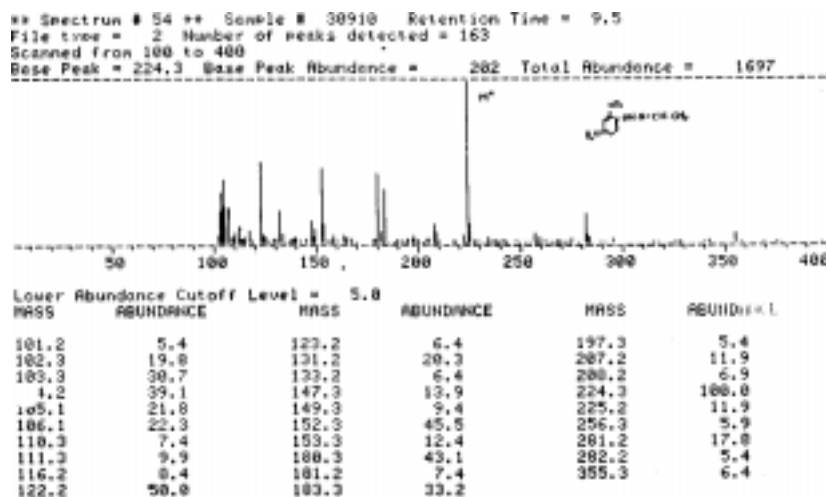


図 128 # 54 , # 60 の MS

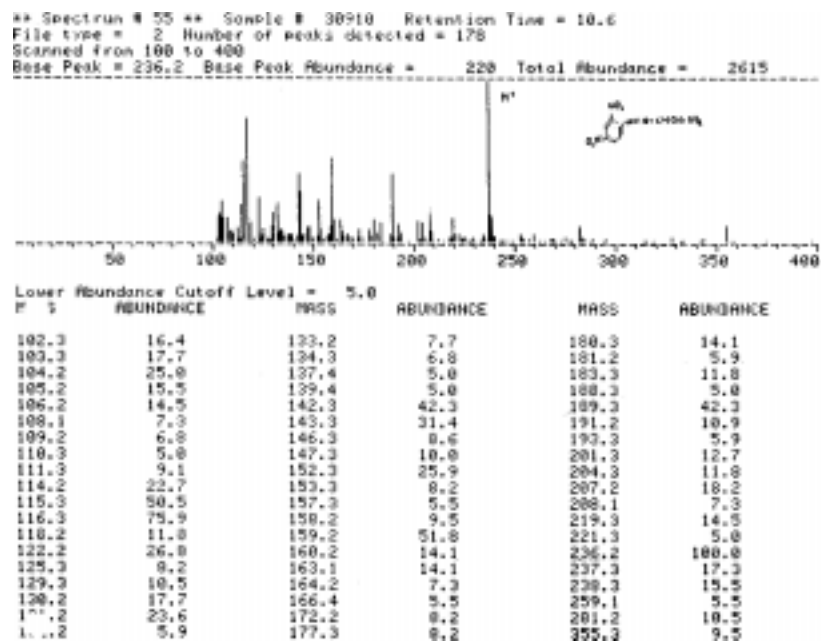


図 129 # 55 の MS

反応速度が遅いため通過して捕集できなかったのか、排気中に含まれていないため検出できなかったのか、判断できない。基礎的検討が重要である。

アルデヒド類の分析は、MF法の採用で精度良く定量できたが、液体捕集法において、2連の吸収びんで捕集率、捕集成分が異なること、どちらかといえば、8 採気の方が濃度が低目であることなどから、液体捕集法について検討の必要性が高まった。

6 まとめ

本報告書は、今後予定されるジェット・エンジン排気の組成分析に資する目的で、実験用缶形燃焼器模型より排出されるガスの組成分析を行ない、分析上の問題点を明確にしたものである。

キャン形モデル燃焼器からの燃焼排気を150 で試料採取器に導き、以下の方法で分析した。

炭化水素の分析

A1) メタン:

直接採気 - テドラバッグ, 真空びん, 直接ガスクロ分析

A2) $C_2 \sim C_5$ 炭化水素:

直接採気 - テドラバッグ, 真空びん, 冷却凝縮捕集 - ガスクロマトグラフ分析, 直接ガスクロマトグラフ分析

A3) $C_4 \sim C_{10}$ 炭化水素:

冷却凝縮捕集 (コック付試料管) 昇温ガスクロマトグラフ分析

A4) $C_4 \sim C_{14}$ 炭化水素:

冷却凝縮捕集 (コック無試料管) 昇温ガスクロマトグラフ分析

アルデヒド類の分析

液体捕集(2,4-ジニトロフェニルヒドラジンとして)~四塩化炭素抽出~ガスクロマトグラフ分析, GC - MS 分析で分析した。

その結果、次の点があきらかになった。

(I) 試料採取方法について

- 1) 直接捕集について、 $C_1 \sim C_5$ の分析では、特別な問題はない。真空びんとテドラバッグの材質上の差異は試料の保存性に差異を生じない。1 週間程度で、炭化水素濃度が数 10 ppm なら保存性に問題はない。
- 2) 冷却凝縮捕集では、 $C_2 \sim C_5$ の分析のため、液体窒素冷却を行なったが、残存酸素の影響で、メタンのピク位置直前で水素炎イオン化検出器の炎が消えたりベ - スラインが変動して、メタンの定量を妨害した。
- 3) $C_4 \sim C_{14}$ 分析のため、試料採取管をドライアイスで

冷却した。 $C_1 \sim C_3$ は捕集出来なかったが、 C_4 以上は問題なく、ただし、水分が試料管内で氷結し、FID 昇温分析時に、ベ - スライン変動を生じ $C_6 \sim C_7$ の定量を妨害した。高沸成分の損失なく脱水しつゝ採気する方法を検討する必要がある。

- 4) コック無しガスクロマトグラフ試料管は、内径 8 mm と内径 6 mm のを用いた。水分量が多い排気では、内径が太い試料管の方が適している。
- 5) 冷却捕集では、1 真空びんにガラス細管をつけて排気量を一定とした。再現性の良い結果が得られたが、流路抵抗のため真の採気量が把握しにくい。低流速で精度の良い吸込ポンプが必要である。
- 6) 液相を含浸させた担体を詰めたガスクロマトグラフ試料管への冷却捕集は、試料管自身のバックグラウンドが解決出来なかったため、良い結果は得られなかったが、可能性を示唆するデータは得られた。
- 7) アルデヒドの液体捕集を 2 連の小型バブラーで行なったが、1 段目でホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの一部、2 段目でアセトアルデヒドの一部とアクロレインが捕集された。アルデヒドと 2, 4-ジニトロフェニルヒドラジンの反応速度を考慮して、液との接触時間、ガス温度について基礎検討が必要である。

(II) 前処理方法について

アルデヒド-2,4-DNP誘導体の四塩化炭素抽出液の分析で、2,4-DNP 中の不純物および溶媒中の微量フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルが定量を妨害した。試薬および溶媒の精製が重要である。

(III) 分析方法について

今回用いた一連のカラムは、性能、分離性とも良好であった。しかし、昇温分析で試料と共に多量の水分が持ち込まれると、著しいベースライン変動起き、微量成分の定量を困難にした。しかし、分析を繰り返すと、ベ - スラインが安定してきた。水分を注入しつゝカラムをコンディショニングする必要があることがわかった。

- 1) ガスクロマトグラフ試料管中に残存している微量成分が定量を妨害する。空焼き方法の検討が重要である。
- 2) アルデヒド-2,4-DNP の分析には、FID - GC 法は感度の上で問題がある。GC - MS 法が選択的検出高感度検出という意味ですぐれていることがわかった。

(IV) 定量化法について

クロマトグラフは、デジタルインテグレーターを用いて数値化した。昇温分析ではベースライン変動があり、かつ試料管の汚染による妨害あることを考慮すると、定量性に問題がある。また、多数の不完全分離ピークの

面積を正確に測定することは極めて困難である。パターンの類似した燃料で検量するか、または、分離能と定量精度に逆相関があるので、高沸成分では分離能を犠牲にして定量精度を向上させるかの方法を探るのがよい。

< V > 測定結果のまとめ

不飽和 (ppm)

試料	THC 値	C ₁	C ₂ ・C ₅	C ₆ ・C ₁₄	total C ₁ ・C ₁₄
78022801	100	5.8	20.3	4.0	30.1
78022802	200	6.1	25.1	10.4	41.6
78022803	1.4	0.5	0.1	1.1	1.7
78022804	1.6	0.6	0.2	1.2	2.0
78022805	3.0	1.0	1.4	1.0	3.4

- 1) 燃焼条件あるいは THC 値と定量された炭化水素量とは相関性が認められる。
- 2) 検出された低級炭化水素は、エチレン、アセチレン、プロピレン主体のほとんどが不飽和炭化水素である。
- 3) 燃焼条件が悪いと、排気中に未燃焼燃料が含まれる。
- 4) 種々の測定法による結果は良く一致している。
- 5) アルデヒド類については、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレインと微量のアセトンが検出できた。THC 値が高いときにはアクロレインが多い。

< VI > その他

- 1) 全般的にみて、C₁・C₅ の分析には大きな問題は無い。THC 値が低い場合は、C₁・C₅ が主体であるから定量感度の向上が重要である。
- 2) C₄・C₁₄ の分析では、水の影響、分析系の汚れの問題、ピーク面積測定と定量化の問題があり、検討が必要である。
- 3) アルデヒド類では、他の分析法も含めて、基礎的検討が必要である。

航空宇宙技術研究所資料 727 号

平成 10 年 7 月 発行

発行所 科学技術庁航空宇宙技術研究所
東京都調布市深大寺東町 7 丁目 44 番地 1
電話 (0422) 47-5911 〒182-8522
印刷所 株式会社 東京プレス
東京都板橋区桜川 2 - 27 - 12

禁無断複写転載

本書(誌)からの複写, 転載を希望される場合は, 管理部 研究
支援課係にご連絡ください。

